الكيمياء الفيزيائية
العملية

أ.د. محمد مجدي واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم

جامعة الأزهر

بسم الله الرحمن الرحيم

الإهـــداء

إلى روح أبى وأمى.....

إلى زوجتى وأولادى .....

إلى أحفادى .....

(نور الدين ، ومحمد ، وجنى ، وحنين ، وروان)

إلى كل الباحثين والدارسين ....

في مصر والعالم العربي ....

أ . د محمد مجدي واصل

الكيمياء الفيزيائية العملية

بطاقة فهرسة
فهرسة أثناء النشر إعداد الهيئة العامة لدار الكتب والوثائق القومية
إدارة الشئون الفنية

واصل، محمد مجدي
الكيمياء الفيزيائية العملية / أ.د. محمد مجدي واصل – ط١–
القاهرة: دار النشر للجامعات، ٢٠٠٨.
٢٠٠ص ، ٢٤ سم
تدمك ٠ ٢٥٤ ٣١٦ ٩٧٧
١ – الكيمياء الفيزيائية
أ– العنوان
٥٤١,٣

الناشر: دار النشر للجامعات
رقم الإيداع: ٢٠٠٨/٢٦٧٤
الترقيم الدولي: **I.S.B.N: 977 – 316 – 254 - 0**
الكود: ٢/٢٠٥

دار النشر للجامعات
ص.ب (١٣٠ محمد فريد) القاهرة ١١٥١٨
ت: ٢٦٣٤٧٩٧٦ – ٢٦٣٢١٧٥٣ ف: ٢٦٤٤٠٠٩٤
E-mail: darannshr@link.net

المقدمـــــــة

الكيمياء الفيزيائية تعد أحد أهم فروع الكيمياء ، وذلك لتنوع تطبيقاتها في المجالات المختلفة ذات الأهمية البالغة من النواحي العلميـــة والعمليـــة ، وإجراء تجارب في الكيمياء الفيزيائية يحتاج إلى طرق مدروسة للتوصل إلى الهدف المنشود .

وبالرغم من ظهور عدد من الكتب في الكيميـــاء الفيزيائيـــة ، إلا أن وجود مراجع بالمكتبة العربية في التجارب العملية يعد نادراً . لذا فإن وجود مرجع باللغة العربية في هذا المجال أصبح طلباً ملحاً حتى يـــتمكن الطالـــب والباحث العربي من التحصيل والتدريب العملي الجيد والسهل ، ومتابعة كـــل ما يستجد في هذا المجال باللغة العربية .

ويسعدني أن أتقدم بهذا العمل البسيط " **الكيمياء الفيزيائية العمليـــة** " والذي حاولت فيه شرح التجارب بصورة علمية سهلة حيث يحتوي على أكثر من خمسين تجربة عملية في الكيمياء الفيزيائية ، وأسأل الله العلي القـــدير أن أكون قد وفقت في إعطاء هذا الموضوع جزءاً من حقه .

كما يشتمل هذا الكتاب على العديد من التجارب في معظـــم مجـــالات الكيمياء الفيزيائية مثل الحركية الكيميائية ، وكيميـــاء الـــسطوح ، وكيميـــاء

المحاليل ، وقاعدة الصنف ، والكيميـاء الحفزيـة ، والكيميـاء الـضوئية ، والكيمياء الغروية ، والكيمياء الحرارية وغير ذلك .

ولقد روعي في هذا الكتاب " **الكيمياء الفيزيائية العملية** " التبسيط قدر الإمكان مع توضيح النظرية الأساسية التي يتم إجراء التجربة مـن أجلهـا . وكذلك القواعد العامة لإجراء التجارب العملية لطلاب كليات العلوم والتربيـة والهندسة والصيدلة والزراعة والطب البيطري وجميع الدارسـين للكيميـاء الفيزيائية العملية .

وأسأل الله عز وجل أن أكون قد وفقت ، وأن ينتفع بهذا الجهد الرواد الأعظم من طلاب الجامعات والدارسين والباحثين والعاملين في مجـال الـصناعات الكيميائية التي تعتمد على الكيمياء الفيزيائية .

والله ولي التوفيق .

أ.د. محمد مجدي واصل

التجربـــة رقـــم (١)

تعيين الوزن الجزيئي باستخدام معادلة فان درفالز

النظريـــــة :

يمكن كتابة معادلة الحالة لفان درفالز لمول واحد من غاز كالتالي :

$$(p + a / V^2) (v - b) = RT$$

حيث **a** و **b** ثابتان . ويعطي الحجم المولي **V** بالمعادلة التكعيبية التالية :

$$PV - Pb + a / V - ab / V^2 = RT$$

ويمكن كتابة المعادلة بتعويض **P / RT** عن **1 / V** بالحد الثالـــث وإهمـــال الحد الصغير ab / V^2 .

$$PV = RT - P \left(\frac{a}{RT} - \frac{b}{V^2} \right) \qquad \dots (1)$$

فإذا علمت قيمتا الثابتين **a** و **b** . يمكن حساب الحجم المولي لغـــاز عنـــد درجة حرارة وضغط التجربة . ويمكن تحديد الوزن الغرامي **W** لحجم معلوم من غاز النتروجين أو ثاني أكسيد الكربون . مثلا، مقداره **V** ليترًا تجريبيًا . عندها :

$$M / \omega = V / r \qquad \dots (2)$$

لذا يمكن حساب الوزن الجزيئي **M** للغاز .

الأدوات والكيماويات :

كرة زجاجية، صندوق خشبي، قارورة ذات فوهة واسعة، سدادة مطاطيـــة، ثلاث حنفيات، برج من جل السليكا، حنفية زجاجية لها شكل **T** ، مانوميتر زئبقي، مضخة تفريغ، أسطوانة من النتروجين أو غاز ثاني أكسيد الكربون، وملاط .

العملـــــي:

توزن الكرة الزجاجية بعد تفريغها من الهواء ثم تملأ بمـــاء مقطـــر عنـــد درجة الغليان . بعدها تغمس الكرة بحمام مـــائي ويتركـــان حتـــى يـــصلا إلـــى حالة اتزان حراري بحيث تكون حنفية الكرة مفتوحة . بعدها توزن الكرة الزجاجية وهي مملوءة بالماء . عندها يحسب حجم الكرة بمعلومية كثافة الماء بدرجة حرارة التجربة .

تفرغ الكرة، وتنظف بخليط حامض الكروميك ثم تغسل بالماء، ثم تجفـــف باستخدام الكحول والأيثر، يشحم مفتاح الحنفية بشكل مناسب ، بعدها تفرغ الكـــرة من الهواء وتوزن ثم تملأ الكرة بغاز النتروجين أو ثاني أكسيد الكربـــون بـــضغط أعلى قليلاً من الضغط الجوي .

بعد ذلك تحفظ الكرة بالصندوق الخشبي أثناء ملئها بالغاز، وعند الوصـــول إلى الاتزان الحراري تفتح الحنفية ذات المسالك الثلاثة (الحنفية ذات الـــشكل **T**) ويضبط ضغط الكرة بحيث يساوي الضغط الجوي المقروء من البارومتر . بعـــدها توزن الكرة ومحتوياتها .

وقيم ثابتي فان درفالز (**b , a**) لغازي النتروجين وثاني أكسيد الكربون كالتالي :

	a		b	
نتروجين	**1.3901**	جو.مول $^{-2}$	**0.039131**	مول $^{-1}$
ثاني أكسيد الكربون	**3.5921**	جو.مول $^{-2}$	**0.042671**	مول $^{-1}$

تستخدم هذه القيم عندما يقاس الضغط بالجو والحجم باللترات . وقيمة ثابت الغازات **R** هي **0.08** لترجو / مول°.م وباستخدام هذه القيم يمكننا حـــساب حجـــم مول واحد من غاز من المعادلة (**1**) عند درجة حرارة وضغط التجربة . ويحسب الوزن الجزيئي للغاز من المعادلة (**2**) .

التجربة رقـــم (٢)

تعيين كثافة السائل كدالة لدرجة الحرارة

النظريــــــة :

كثافة السائل هي كتلة وحدة الحجوم منه . إذ تعد وحدة الحجـــوم المقبولـــة بشكل عام هي الميليمتر والتي تعرف بالحجم الذي يشغله جرام واحد مـــن المــــاء عند درجة الحرارة 4^oم ، حيــث تكــون كثافـــة المـــاء بحـــدها الأقـــصى عنـــد درجة الحرارة هذه . ويعبر عن كثافة أي سائل عند درجة الحـــرارة t^oم نـــسبة إلى كثافة الماء بدرجة الحرارة 4^oم ، ويرمز لها .

$$d\,\frac{t(liq.)}{4(H_2O)}$$

وكثافة سائل عند درجة حرارة معينة t^o هي ناتج ضرب كثافة السائل النسبية .

$$d\,\frac{t(liq.)}{t(H_2O)}$$

(نسبة وزن حجم معلوم من السائل إلى وزن الحجم نفسه من الماء بدرجة الحرارة نفسها) بكثافة الماء بدرجة الحرارة نفسها ، أي :

$$d\,\frac{t(liq.)}{4(H_2O)} = d\,\frac{t(liq.)}{t(H_2O)} \;x d\,\frac{t(H_2O)}{4^O(H_2O)} = \frac{w'}{w} \;x d\,\frac{t(H_2O)}{4^O(H_2O)}$$

حيث تمثل **w** الوزن الظاهري للماء، و **w'** الـــوزن الظـــاهري للـــسائل وكلاهما عند درجة الحرارة **t** . وللوصول إلى نتيجة دقيقة يستلزم ضبط الموازين لتجنب تأثير الهواء بتطويف كفة الميزان، أي :

$$d\,\frac{t^O(liq.)}{4(H_2O)} = \frac{w}{w} \times d\,\frac{t^O(H_2O)}{4^O(H_2O)} - \frac{0.0012(w'-w)}{w}$$

حيث تمثل **0.0012** كثافة الهواء الوسطية .

ويرتبط حجم **m** جرام من السائل عند درجة الحـــرارة t^oم ، V_t ، بحجـــم الكتلة نفسها من السائل V_o عند درجة الحرارة 0^oم بالمعادلة التالية :

$$Vt = Vo (1 + \alpha t)$$

لـــذا

$$Vt / m = (Vo / m) (1 + \alpha 1)$$

أو

$$1 / dt = (1 / do) (1 + \alpha t)$$

وحاصل رسم **(1/dt)** مقابل **t** ذو ميل مقـــداره **(α / do)** ولـــه تقـــاطع مقداره **(1 / do)** عند **t = 0** لذا يمكن تحديد قيمة معامل التمدد **α** .

ويعبر الضغط الداخلي للسائل **Pi** عن قوى التجاذب – المولية . ويعرف كالتالي :

$$P_i = (JU / JV)_T$$

حيث **U** الطاقة الداخلية . ويمكن القول إن :

$$P_i = T (\alpha / \beta)$$

إذ تمثل **β** معامل الانضغاطية .

الأدوات والكيماويات :

قنينتان لقياس الكثافة أو بيكنوميتران، مثبت للبكنوميتر، أغطية للبكنوميتر، هيكسان حلقي، بنزين وثرموستات عند درجة الحرارة 25^oم .

العملـــــي :

يغسل البكنوميتر والأغطية ويجففون كلية ثم يوزنون . يمـــلأ البكنـــوميتر بالماء المقطر بربط أحد أطرافه بأنبوبة مطاطية ثم يمص الماء برفق حتى يغمـــر الطرف الآخر بالماء .

وبعد ذلك تعلق البكنوميتر بالثرموستات بحيث تبقى أطرافه خارج سطح سائل الثرموستات وبعد **15-20** دقيقة يتم الاتزان الحراري . يتم ضبط كمية الماء داخل البكنوميتر بحيث يكون ممتلئًا من نهاية أحد أطرافه إلى الإشارة الموجودة على الطرف الآخر، وذلك بإضافة بعض قطرات الماء بواسطة وصل قضيب زجاجي حاملاً لبعض قطرات الماء بفوهة أحد الأطراف المملوءة بالماء للتو أو مص بعض الماء بوضع ورقة ترشيح ملتصقة بالفوهة نفسها . بعدها يترك النظام بعض الوقت ليتزن حراريًا إذا اختل ذلك .

ثم توضع الأغطية على طرفي البكنوميتر الذي يرفع من الثرموستات خارجًا ويجفف بعناية (يرجى عدم تجفيف البكنوميتر ببشرة اليد) .

يتم وزن البكنوميتر ومحتوياته بعد أن يصل إلى درجة الجو نفسها . ثم يفرغ البكنوميتر ويجفف مع أغطية وتعاد الطريقة نفسها بملء البكنوميتر بالسائل المطلوب للدراسة .

بحال استعمال قنان الكثافة عوضًا عن البكنوميتر يجب الاقتصار على إيلاج السدادات بالقناني عند وصول محتوياتها إلى درجة الحرارة المطلوبة، علمًا بأن قناني الكثافة أسهل استخدامًا من البكنوميتر ولأغلب الأغراض تكون دقيقة للحد المطلوب .

تستحصل قيم كثافة الماء بدرجات حرارة مختلفة ثم يرسم شكل بياني من (**1/dt**) مقابل **t** ويحسب معامل التمدد **a** . ويحسب أيضًا الضغط الداخلي لكل سائل علمًا بأن قيم **β** كالتالي :

الهكسان الحلقي $10^4 \times 1.08$ (جو -1) ،

البنزين $10^4 \times 0.94$ (جو -1) .

وذلك عند درجة الحرارة **20**°م .

التجربة رقـــم (٣)

تعيـــن الانكســـــار المـــــولي

النظريـــــة :

يعطي الانكسار النوعي لسائل نقي بالمعادلة التالية :

$$R_S = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

حيث n معامل الانكسار و d كثافة السائل . ويعطـــي الانكـــسار المـــولي بالمعادلة التالية :

$$Rm = Rs .M$$

حيث M الوزن الجزيئي .

ونلاحظ أن الانكسار المولي خاصة إضافية (Additive property) لذا يمكن بتحديـــدها معرفـــة مـــساهمة مجموعـــة $-CH_2-$ بـــأجزاء مختلفـــة مـــن السلاسل المتجانسة .

الأدوات والكيماويات :

مقياس لانكسار الأشعة ، أنبوبة الامتصاص نصف شعرية، قطـــن طبـــي، أثيل الأسيتات، بروبيل الأسيتات، وبيوتيل الأسيتات .

العملـــــي :

تضاء مرآة مقياس الانكـــسار بنـــور مـــصباح، يمكـــن إجـــراء القيـــاس بدرجة حرارة الغرفة، أي لا يربط مؤشر المقيـــاس بمجـــرى للمـــاء ذي درجـــة حرارة ثابتة ويراعى أن تكون القياسات كلها بدرجـــة الحـــرارة هـــذه . توضـــع بعض قطرات من السائل على الـــسطح الـــسفلي لمؤشـــر – مقيـــاس الانكـــسار

بواسطة الأنبوبة نصف الشعرية . يلاحظ ألا تخدش سطح المؤشر عند تنظيفه فيما بعد، استعمل قطعة من القطن الطبي لذلك ، وتغلق بعدها علبة المؤشر وتثبت بمسمار الأحكام .

وبالنسبة للسوائل المتطايرة يجب إدخالها خلال فتحة صندوق المؤشر بواسطة قطارة. بعدها يضبط التلسكوب بمجال الخطين الشعريين المتقاطعين ولتوضيح رؤيتهما تدار فتحة المنظار . ثم يضبط المعدل (**Compensator**) لتكون الحافة المظلمة منطبقة على خط تقاطع الخطين الشعريين بحيث تتلاشى الحاشية الملونة ويكون هناك حد فاصل وبدون تدرج بين اللون الأبيض واللون القاتم . ثم يقرأ معامل الانكسار على المقياس بواسطة منظار القراءة .

وبعد ذلك يتم تعين معاملات الانكسار لأيثيل الأسيتات، بروبيل الأسيتات وبيوتيل الأسيتات، وتدون النتائج بصيغة جدول بالعناوين التالية :

Ester , n , t°c , d , Rs , M , Rm

تستحصل كثافات أثيل الأسيتات، بروبيل الأسيتات وبيوتيل الأسيتات عند درجة الحرارة **tc°** من الجداول .

ومن النتائج يمكن حساب مدى مساهمة مجموعة CH_2 – بالانسكار المولي .

تعاد التجربة لمجاميع أخرى متجانسة كالأيثانول، بروبانول والبنتانول أو مع الهكسان، الهكسان الحلقي والبنزين، تناقش النتائج بضوء مبدأ الخاصة الإضافية للانكسار المولي .

التجربة رقـــم (٤)

تعيين اللزوجة كدالة لدرجة الحرارة

النظريـــــة :

اللزوجة هي المقاومة التي يبديها جزء من مائع لجريـــان جـــزء ملامـــس له . ومعامل اللزوجة η هو القوة اللازمة لوحدة المساحات للمحافظة علـــى فـــرق مقداره وحدة السرعة بين مستويين متوازيين مع المائع المـــسافة بينهمـــا ١ســـم . وتسمى وحدة اللزوجة بنظام : [سم . جم ثا (c.g.s)] بـــويز **Poise** . ويمكـــن تحديد لزوجة سائل بقياس معـــدل جريانـــه بأنبوبـــة شـــعرية . ويعطـــي حجـــم سائل **v** مارًا بأنبوبة شعرية نصف قطرهـــا **r** لمـــدة زمنيـــة مقـــدارها **t** وتحـــت ضغط ثابت **P** بمعادلة **Poliseuille** .

$$V = \frac{\pi P t r^4}{8L\eta} \qquad \dots (1)$$

حيـــث **L** طـــول الأنبوبـــة . وإذا كانـــت مقـــاييس الأنبوبـــة الـــشعرية وحجم الـــسائل المتـــدفق خلالهـــا ثـــابتين عنـــدها تختـــزل المعادلـــة (1) إلـــى الصيغة التالية :

$$\eta = K.P.t \qquad \dots (2)$$

وبالرغم من وجود بعض الـــصعوبة بتحديـــد اللزوجـــة لـــسائل، يمكننـــا تحديد النسبة بين لزوجتي سائلين مباشرة باستخدام مقياس اللزوجة . وحيـــث إن الضغط المحرك لسائل ذي كثافة **d** خلال أنبوبة مقياس اللزوجة الشعرية يـــساوي **h.d.g** ، إذا تمثل **h** الفرق بمستويي السائل بطرفي الجهاز . وبالرغم من تغيـــر **h** خلال التجربة فإن قيمتها البدائية والنهائية متساوية لكـــل حالـــة، لـــذا تناســـب **P** مـــع كثافـــة الـــسائل . والعلاقـــة بـــين اللـــزوجتين η_1 و η_2 ولـــلسائلين **1** و **2** ذوى الكثافتين d_1 و d_2 هي :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 \cdot t_1}{d_2 \cdot t_2} \qquad \ldots (3)$$

حيث t_1 و t_2 زمني الجريان، لذا يجب أن يعاير مقياس اللزوجة باستخدام سائل معروف اللزوجة والكثافة كالماء .

ويغير تمدد الزجاج الناتج عند التسخين قيمة كل من k و p وزمن الجريان المعتمد على $1/kp$ ، لذا يجب معايرة مقياس اللزوجة بالماء عند كل درجة حرارة . ويمكن التعبير عن تغير لزوجة السائل مع درجة الحرارة بالمعادلة التالية :

$$\eta = A . e^{E/RT}$$

أو :

$$\ln \eta = \frac{E}{RT} + \ln A$$

حيث A ثابت و E مقدار الطاقة اللازمة لوقف عملية الجريان البدائي .

الأدوات والكيماويات :

مقياس اللزوجة، ساعة توقيت، ماصة مدرجة حجمها **10** مليلترات، ثرموستات لدرجات الحرارة **25**^{o}م ، **30**^{o}م و **40**^{o}م ، أنابيب مطاطية وبنزين .

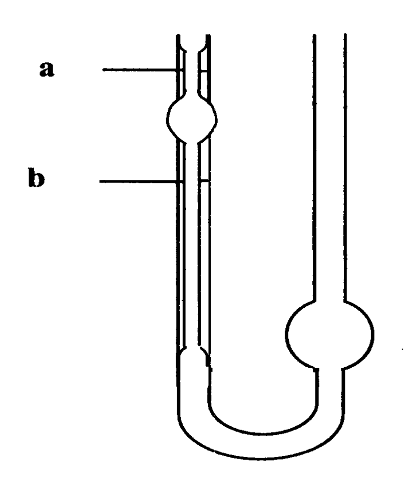
العملـي :

ينظف مقياس اللزوجة بخليط من حامض الكبريتيك والكروميك ثم بالماء ويجفف بعدها ثم يعلق بثرموستات عند درجة الحرارة **25**^{o}م ثم يضاف حجم من الماء مقاس بدقة بواسطة الممصة ويترك الماء مدة عشر دقائق ليصل إلى درجة حرارة الثرموستات .

يمص الماء بواسطة أنبوبة مطاطية مربوطة بذراع المقياس حتى العلامة a يترك السائل بالجريان إلى أسفل ذراع المقياس . يتم

ملاحظة الزمن اللازم لسطح السائل للمرور من العلامة العليا **a** إلى العلامة السفلى **b** .

تعاد العملية باستخدام الحجم نفسه من البنزين . وتعاد كل الطريقة عند درجة الحرارة **30**°م و **40**°م , ثم يرسم الشكل البياني **Log η** مقابل **1/T** . إذ يجب أن يكون هذا الشكل البياني خطًا مستقيمًا ذا ميل مقداره **E / 2.303 R** والذي يعين فيه قيمة **E** .



جهاز أوستالد لقياس اللزوجة

التجربـــة رقـــــم (٥)

تعيين حرارة التعادل

النظريــــــة :

يمكن افتراض الأحماض والقواعد القوية المخففة منحلة تمامًا إلى أيوناتها . كذلك تكون الأملاح المتكونة من تفاعل الحوامض والقواعد القوية منحلـــة تمامًـــا بالمحاليل .

لذا يمكن كتابة تعادل الحامض القوي بالقاعدة القوية كالتالي :

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

لذا لا يعتمد الأثر الحراري للتفاعـــل علـــى طبيعـــة الأيـــون للحـــامض (الأيون السالب الشحنة) والكاتيون للقاعدة (الأيون موجب الشحنة) .

وهذا ليس صحيحًا إلم يكن الحامض أو القاعدة متأينًا بشكل تام .

حامض الخليك ذو تأين جزئي بالمحلول يمكن كتابة تعادله مع هيدروكسيد الصوديوم كالتالي :

$$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

أو إذا اعتبر كمرحلتين :

$$CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H^+$$
$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

وحرارة التعادل بهذه الحالة هي حرارة اتحاد أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيد منقوصًا منها الطاقة المستخدمة لتفكيك أي جزيئة غير متأينـــة مـــن حامض الخليك .

ويمكن تحديد حرارات التعادل بقياس بسيط للحرارة .

الأدوات والكيماويات :

قارورة " ديوار " ثرمس، أنبوبة غليان، قضيب زجاجي، ثرمومترين ($50 \rightarrow 0^{o}$م) مدرجة لدقة 0.1^{o}م ، حامض الهيدروكلوريك، هيدروكسيد الصوديوم، حامض الخليك وحامض النتريك .

العملـــي :

الخطوة الأولى هي تحديد المكافئ المائي للجهاز حيث يضاف **50** ملليمترًا من الماء المقطر مقاسًا إلى قارورة الثرمس مع ملاحظة درجة حرارة الماء ولتكن t_1^{o}م . كذلك يضاف **50** ملليمترًا إلى قارورة مغموسة بثرموستات عند درجة حرارية حوالي **30**م ، ثم تترك القارورة ومحتوياتها لتصل إلى التعادل الحراري، ثم تلاحظ درجة حرارة الماء ولتكن t_2 م^{o} .

يسكب هذا الماء بسرعة بقارورة الثرمس ويحرك بسرعة، ثم تلاحظ أعلى درجة حرارة يصلها الخليط المائي ولتكن t_3 م^{o} . هنا الحرارة المفقودة من الماء الساخن تساوي الحرارة التي اكتسبها الماء البارد وجدران قارورة الثرمس، لذا

$$50 (t_2 - t_3) = w (t_3 - t_1) + 50 (t_3 - t_1)$$

حيث تمثل w المكافئ المائي لقارورة الثرمس .

ونلاحظ أنه بوجود **50** مليلترًا من هيدروكسيد الصوديوم العياري والخالي من الكاربونات بقارورة الثرمس و **50** مليلترًا من حامض الهيدروكلوريك العياري بأنبوبة الغليان محمولة بسدادة الثرمس . حيث يحرك المحلولان حتى يصلا إلى درجة الحرارة نفسها ولتكن t_4 م^{o} .

يضرب قعر أنبوبة الغليان بالقضيب الزجاجي ليكسره وبذلك يختلط المحلولان القاعدي والحامضي . يحرك الخليط بسرعة وتسجل أعلى درجة حرارة

يصلها الخليط ولتكن t_5 م° .

بفرض كتلة المحلول الكلية **100** جرامًا وحرارتـــه النوعيـــة واحـــد؛ لـــذا فالحرارة المتحررة عند خلط الحامض والقاعدة تساوي إلى :

$$100 (t_5 - t_4) + w (t_5 - t_5) = Q \text{ cal}$$

والحرارة المتحررة من خلط لتـــر مـــن الحـــامض العيـــاري بلتـــر مـــن القاعدة العيارية تساوي **20** كالوري لذا فحرارة تعـــادل حـــامض قـــوى بقاعـــدة قوية هي : **20 cal equivalent** .

إلم تكن عياريتا الحامض والقاعدة متساويتين تمامًا فأيهما أضعف يتحكم في استمرارية التفاعل . فإذا كانت **x** عيارية المحلول الضعيف والحرارة المتحررة من خلط مليلترًا من الحامض مع **50** مليلترًا قاعدة هي **Q cal** . فإن حرارة التعـــادل ستساوي $20 Q (cal) (equivalent)^{-1}$.

ويجب إعادة التجربة باستخدام حامض النتريك مع هيدروكسيد الصوديوم، ومن ثم حامض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم .

التجربة رقـــم (٦)

تعييـــــن حــــــرارة الانتقــــال

النظريـــــة :

يمكن حساب حرارة الانتقال ΔH_t للتفاعل التالي :

$$NaSO_4 . 10H_2O \rightarrow NaSO_4 + 10H_2O$$

وذلك بمعلومية حرارات الذوبان لمركبي كبريتات الصوديوم فـــإذا كانـــت ΔH_a حرارة الذوبان للملح اللامائي و ΔH_d حرارة الذوبان للملح الحـــاوي علـــى عشرة جزيئات من الماء فإن :

$$\Delta H_t = \Delta H_d - \Delta H_a$$

يمكن تحديد حرارات الذوبان بقياس حراري بسيط .

الأدوات والكيماويات :

قارورة ثرمس، أنبوبة غليان، قضيب زجـــاجي، ثرمـــومتر (50 - 0 ^{o}م) مدرج بمقياس 0.1 ^{o}م . كبريتات الصوديوم اللامائية . وكبريتات الصوديوم المائية التي تحتوي على عشرة جزيئات ماء .

العملـــــي :

يحسب المكافئ المائي للجهاز حيث يضاف 100 مليلتـــر مـــاء بقـــارورة الثرمس ويترك ليصل إلى درجة حرارية ثابتة .

تلاحظ درجة الحرارة هذه بوضع 0.01 مول من الملـــح المـــائي بحالتـــه الناعمة جدًا في أنبوبة الغليان . يكسر أنبوب الغليان في مـــاء الثـــرمس ويحـــرك الخليط جيدًا، ثم تلاحظ أعلى درجة حرارة يصلها الخليط . من النتائج تحسب ΔH_a

يجفف بعض من كبريتات الصوديوم اللامائية بالفرن ثم يبـــرد بـــالمجفف تحسب ΔH_a بطريقة مماثلة للسابقة ، تحسب ΔHt وتسجل درجة الحرارة الوسطى التي تم حساب ΔH_t عندها .

التجربـــة رقـــم (٧)

تعييــــن حـــرارة التبخــــر

النظريـــــة :

تعرف حرارة التبخر المولية لـــسائل بأنهـــا الحـــرارة اللازمـــة لتحويـــل مول واحد من السائل إلى الطور البخاري . يستفاد من معرفـــة حـــرارة التبخـــر المولية لحـــساب ثابـــت درجـــة الغليـــان للـــسوائل أو ارتفـــاع درجـــة الغليـــان المولية K_v المعطاة بما يلي :

$$K_V = \frac{R\,T_0^2}{\Delta H_V\,.n}$$

وحرارة التبخر المولية يعبر عنها كما يلي :

$$\frac{\Delta H_V}{T_O} \approx 21$$

وكنتيجة يبين القانون أن زيادة الإنتروبي للسائل المتبخر عند درجة غليانه النظامية تقارب : $21\ (cal)\ (C^{-1})\ (mole^{-1})$.

الأدوات والكيماويات :

قارورة ثـــرمس، مكثـــف، ســـاعة إيقـــاف، وحـــدة تـــسخين كهربائيـــة (50 w – 30) ، أميتـــر، مقيـــاس فولتيـــة، مقاومـــة متغيـــرة، مـــزود تيار D.C ، رابع كلوريد الكاربون .

العملـــــي :

يملأ الثرمس حتي ثلثيه برابع كلوريد الكاربون . توصل الدائرة الكهربائية بجهاز التسخين وينظم التيار بحيـــث يـــستمر التقطيـــر برفـــق وبمعـــدل قطـــرة بالثانية، وعندما يصل النظام إلى الاتزان الحـــراري أي بعـــد جمـــع حـــوالي 50

مليلترًا من المقطر، يبدل بوعـــاء جمـــع المقطـــرات بـــدورق مـــوزون وتـــشغل ساعة الإيقاف باللحظة نفسها .

ويجب أن تستمر قراءة الفولتية والتيار ثابتة حتى يجمع 50 مليلتـــرًا مـــن المقطرات بالدورق الموزون ثم يزاح بعدها الدورق وتوقف ساعة الإيقـــاف وفـــي الزمن نفسه يوزن الدورق ومحتوياته .

فإذا كانت شدة التيار 1_1A ، والفولتية V_1V وزمن التجربة t_1 ثانية ، فـــإن الطاقة الكهربائية المصروفة : $(V_1I_1t_1) / 4.18$ **cal**

وتتوزع هذه الكمية من الحرارة كجزء لتبخر السائل وجزء آخر مفقود من الجهاز للوسط الخارجي . فإذا كانت الحرارة المولية لتبخر رابع كلوريد الكاربون $(\Delta H_r , cal . mol^{-1})$ ، وزن المقطرات w_1g ، الوزن الجزيئي لرابـــع كلوريـــد الكاربون **M** ومعدل الحرارة الضائعة من الجهاز $h\ cal\ sec^{-1}$ عندها :

$$\frac{V_1 . I_1\, t_1}{4.18} = \frac{w_1\, \Delta H_V}{M} + ht_1 \qquad \dots (1)$$

تعاد التجربة باستخدام تيار كهربائي مقداره 0.8 – 0.7 من قيمـــة التيـــار السابق، عندها تستحصل علاقة أخرى ثانية وهي :

$$\frac{V_2 . I_2\, t_2}{4.18} = \frac{w_2\, \Delta H_V}{M} + ht_2 \qquad \dots (2)$$

وبحل المعادلتين (1) و (2) يمكن حذف الحـــرارة المفقـــودة **h** وحـــساب قيمة ΔH_v . وبحساب حرارة التبخر المولية لرابـــع كلوريـــد الكـــاربون يمكننـــا حساب ارتفاع درجة غليانه .

التجربـــة رقـــم (٨)

تعيين الضغط البخاري لسائل كدالة لدرجة الحرارة

النظريـــــة :

العلاقـــة بـــين الـــضغط البخـــاري للـــسائل ودرجـــة الحـــرارة بمعادلة **Clausius – Clapeyron** .

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \dots (1)$$

بفرض أن حرارة التبخر ثابتة، يعطي تكامل المعادلة (1) .

$$\text{Log P} = -\frac{\Delta H}{2.303\,RT} + \text{ثابت}$$

حيث **ΔH** هي حرارة تبخر السائل .

بتحديد الضغط البخاري لسائل عند عدة قـيم لدرجـة الحـرارة، ورسـم **log P** مقابل **1/T** يعطي خطًا مستقيمًا شريطة أن **ΔH** ثابتة في مجـال درجـات الحرارة المدروسة . ويمكن تحديد **ΔH** من ميل هذا الشكل .

الأدوات والكيماويات :

جهاز لقياس الضغط البخاري، بصلة زجاجية، مـضخة مـاء، ترمـومتر مدرج بمقياس 0.1^{o} م ، كأس كبير وبنزين .

العملي :

تمـلأ بـصلة زجاجيـة صـغيرة بـالبنزين، وذلـك بتـسخينها بفـرن ثـم غمـسها بكـأس مملـوءة بـالبنزين . ثـم توصـل بـالترمومتر بحيـث

تكــون بــصلة الترومتــر قريبــة جــدًا مــن بــصلة الزجــاج المملــوءة بــالبنزين . يثبــت بــالترمرمتر بــسدادة الوعــاء الحــاوي علــى مــاء بحيث تغمر بصلة البنزين الزجاجيــة. يغمــس الوعــاء بكــأس المــاء الكبيــر والحاوي على خلاط .

يسخن الجهاز برفق شديد لتصل درجة الحرارة إلى 30°م . يتــرك عــدة دقائق ليصل إلى الاتزان الحراري . تضبط مضخة الماء وفتحة تــسرب الهــواء بحيث ينخفض ضغط النظام إلى أن تظهر بعض فقاعات البخار من بصلة البنزين . يقرأ الضغط المبين على المانوميتر .

ثم يضبط ضغط النظام مرة أخرى إلــى أن ينقطــع مجــرى الفقاعــات من بصلة البنزين . مرة أخرى يقرأ ضغط المانوميتر . يطــرح معــدل قراءتــي ضغط المانوميتر من الضغط الجوي وتكون النتيجة ضغط بخار البنزين عند درجة حرارة التجربة .

تجرى تجارب أخرى بمجال لدرجة الحرارة 7 – 5 م حتى 75°م , ومــن غير المفضل أن نصل لدرجة حرارة بحيث يغلي الماء . سيلاحظ بالتجربة ارتفاع ضغط بخار البنزين بارتفاع درجة الحرارة .

ومن الضروري عدم دخول الماء إلى بصلة البنــزين بــأي وقــت أثنــاء التجربة ؛ لذا يجب ضبط الضغط باستمرار حيث لا يغلي الماء مع وجــود تيــار مستمر من فقاعات بخار البنزين طيلة زمن التجربة إلا عندما يتم القياس .

يرسم شكل من **Log P** مقابل **1 / T** وتحدد **ΔH** من الرسم

التجربـــة رقـــم (٩)

تعيين حرارة المحلول من الذوبانية

النظريـــــة :

يعطي تغير إذابة المادة مع درجة الحرارة بالعلاقة التالية :

$$\frac{d \ln S}{d T} = \frac{\Delta H_2}{R T^2} \qquad \dots (1)$$

حيث تمثل S ذوبان المادة و ΔH حرارة المحلول يمكن اعتبار هذه العلاقة بإحدى صيغ المعادلة فانت هوف عند ثبوت الضغط .

بافتراض ΔH ثابتة بين درجتي الحرارة T_1 و T_2 بتكامل المعادلة (1) بينهما .

$$\ln \frac{S_1}{S_2} = \frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

أو :

$$\text{Log} \frac{S_1}{S_2} = \frac{\Delta H}{2.303 R} \; \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \qquad \dots (2) \dots$$

حيث S_1 إذابة المادة عند درجة الحرارة المطلقة T_1

و S_2 إذابة المادة عند درجة الحرارة المطلقة T_2 .

فإذا حدد ذوبان مادة ما عند درجتي حرارة مختلفتين يمكن حساب حـــرارة المحلول بتطبيق المعادلة (2) . وإذا استلزمت دقة أكثر بالنتيجة . يمكـــن عنـــدها تحديد ذوبان المادة بعدة درجات حرارية مختلفة الحصول على H من رسم $\text{Log } S$ مقابل $1 / T$.

الأدوات والكيماويات :

ثماني قـــارورات ذات ســـعة 250 مليليتـــرًا، ثرموســـتات عنـــد درجـــة الحـــرارة 25°م . 35°م 45°م و 55°م ، هيدروكـــسيد الـــصوديوم بعياريـــة

M 0.1 ، حـــامض البنزويـــك ماصـــة بـــسعة 25 مليليتـــرًا، قطـــن وأنابيب بلاستيكية .

العملـــــي :

تؤخذ قارورتان كل منها سعة 250 مل ، ويوضع بكل واحدة 1 جرام مـــن حامض البنزويك ويضاف لكل قارورة 100 مل ماء ساخن بدرجة حرارة حـــوالي 70^{o}م , توضع إحدى القارورتين بثرموستات عند درجة الحرارة 25^{o}م والأخـــرى بثرموستات عند درجة الحرارة 35^{o}م .

كذلك تؤخذ قارورتان ويضاف لكـــل واحـــدة 2 جـــم حـــامض بنزويـــك و 100 مل من الماء الساخن ثم توضع إحداهما بثرموستات عند درجـــة الحـــرارة 45^{o}م والأخرى بثرموســـتات عنـــد درجـــة الحـــرارة 55^{o}م . تتـــرك المحاليـــل الأربعة لتصل إلى حالة الاتزان الحراري إذ يحتاج ذلك لحـــوالي نـــصف ســـاعة بتحركها من فترة لأخرى .

تؤخذ قطعة صغيرة من الأنبوبة المطاطية ويوضع بها بعض القطـــن ثـــم تثبت الماصة ذات سعة 25 مل بعدها يمص 25 مل من محلول كل قارورة بسرعة بعد ترك المواد الصلبة الموجودة بالقارورات بالترسب.

ولمنع تبلور المحلول بالماصة تسخن الماصة قليلاً قبل عملية المص بعدها تزال أنبوبة المطاط والتي عملت كمرشح ثم يصب المحلول بقارورات أخرى . يتم معايرة المحاليل المـــأخوذة مـــن ثرمـــستر 25^{o}م و 35^{o}م بواســـطة هيدروكـــسيد بهيدروكسيد الصوديوم ذي 0.02 عياري باستخدام الفينول فثالين ككاشف .

بافتراض كثافة المحاليل مساوية للواحد، يحسب ذوبان حامض البنزويـــك بكل 100 مل من الماء عند كل درجة حرارة . تحسب حـــرارة ذوبـــان حـــامض البنزيك من المعادلة (2) أو من رسم Log S مقابل 1 / T .

التجربـــة رقـــم (١٠)

تعييـــن حـــرارة الاحتـــراق

النظريـــــة :

يمكن حساب حرارة التكوين القياسية لكثيـــر مـــن المركبـــات العـــضوية من معرفة حرارة احتراق المـــادة وحـــرارة التكـــوين القياســـية لثـــاني أكـــسيد الكربون والماء .

ومن الطرق الملائمة لتحديد حرارة الاحتراق يستخدم المسعر الحـــراري، حيث تحرق المادة بجو من الأوكسجين داخل وعاء مغلق . ويـــتم التفاعـــل بهـــذه الطريقة بثبوت الحجم لذا فالحرارة المتحررة تساوي النقـــصان بالطاقـــة الداخليـــة للمادة .

ويمكن حساب حرارة الاحتراق بثبوت الضغط والتغير بالمحتوى الحراري للتفاعل من العلاقة التالية : $\Delta H = \Delta U + \Delta n. R. T$

وتمثل Δn الزيادة بعدد مولات الغاز أثناء التفاعل .

الأدوات والكيماويات :

مسعر حراري ، ساعة توقيت ، حـــامض البنزويـــك ، نفثـــالين و 0.1 N محلول هيدروكسيد الصوديوم .

العملـــــي :

يضغط حوالي **1** جـــم مـــن حـــامض البنزويـــك ثـــم يـــوزن . يوضـــع الوعاء الصغير بجفنة حجرة التفجير وتربط أســـلاك الاحتـــراق المتكونـــة مـــن الحديد أو البلاتين بأقطاب الحجرة والوعاء الصغير .

يتم إدخال مليليترًا واحدًا أو اثنين من الماء إلى الحجرة ثم يشكل الجهاز ، يضخ الأكسجين إلى حجرة التفجير حتى يصبح ضغطه حوالي **20** جو .

توضع حجرة التفجير بوعاء المسعر ويضاف حجم معلوم من الماء بحيث يغمر السطح العلوي لغطاء حجرة التفجير . يجب ألا يختلف وزن الماء بالتجارب اللاحقة عن وزن الماء المضاف هنا بأكثر من جرام واحد .

كما يجب أن تقل درجة حرارة الماء المضاف **2**°م عن درجة حرارة الماء الموجود بالغلاف الخارجي ويمكن ملاحظة عدم إحكام غطاء حجرة التفجير بوجود فقاعات غازية بالماء .

يوضع وعاء المسعر بالإناء ذي الغلاف الخارجي وتثبت الترمومترات والخلاط والأغطية بأماكنها أو بأمكنتها ثم توصل أسلاك غرفة التفجير بدائرة التفجير الكهربائية .

يشغل الخلاط ويترك لمدة خمس دقائق قبل أخذ أي قراءة . ثم تقرأ درجة حرارة ماء المسعر . بعد خمس عشرة دقيقة من البدء (أي بعد عشر دقائق من قراءة درجة الحرارة) بضغط مفتاح الإشعال .

سترتفع الآن درجة الحرارة بسرعة لتصل إلى نهاية عظمى ثم تنخفض ببطء . وإذا انخفضت درجة الحرارة بانتظام فيجب استمرار القراءة لمدة عشر دقائق إضافية كما يجب التأكد من درجة حرارة الغلاف الخارجي أثناء التجربة .

تؤخذ حجرة الاحتراق من وعاء المسعر، ويزال الضغط بلطف ثم يفتح غطاء الحجرة وبعد التأكد من حصول الاحتراق التام تغسل الحجرة بقليل من الماء المقطر .

ثم يعاير ماء الغسيل بواسطة **0.1 M** من محلول هيدروكسيد الصوديوم لتحديد كمية حامض النتريك المتكونة من نتروجين الهواء الموجود أصلاً بحجرة الانفجار . وإذا كانت أسلاك الإشعال من الحديد يجب وزن الأسلاك غير المحترقة لتحديد الكمية المتأكسدة .

أما حرارة احتراق حامض البنزويك والحديد فهي **6.318** و **1.6** (كيلوكالوري جم) على التوالي وحرارة تكوين حامض النتريك المخفف والمتكون من النتروجين، الأكسجين والماء فهي **13.8** (كيلوكالوري / مول) . يمكن الآن حساب المكافئ المائي للمسعر بافتراض السعة الحرارية النوعية للماء **1** (كالوري / جم و م^{o}) .

وإذا تأكسد **X** جرام من حامض البنزويك و **y** جرام من الحديد فإن كمية حامض النتريك المتكونة هي **z** مول . إذ أن :

$$6318\,X + 1600y + 13800\,Z = t\,(w_1 + w_2)$$

حيث w_1 وزن الماء الموجود بالمسعر w_2 الوزن المائي المكافئ للجهاز، و **t** الارتفاع بدرجة الحرارة أثناء التجربة . ويحدد المكافئ المائي للجهاز باستخدام حامض البنزويك كمادة قياسية .

تعاد التجربة باستخدام النفثالين وتحسب حرارة اختراق النفثالين من النتائج، وبافتراض حرارة الاحتراق المحسوبة من التجربة تساوي حرارة الاحتراق القياسية، لذا تحسب حرارة تكوين النفثالين القياسية بمعلومية حرارات التكوين القياسية لثاني أكسيد الكاربون والماء :

H_2O	(سائل)	$\Delta H^o = -68.32\ (Kcal\ mol^{-1})$
CO	(غاز)	$\Delta H^o = -94.03\ (Kcal\ mol^{-1})$

التجربـــة رقـــم (١١)

تعيين ثابت الاتزان بطريقة الانتشار

النظريـــــة :

يحدث التفاعل العكسي التالي بالمحاليل المائية كما يلي :

$$KI + I_2 \rightleftharpoons KI_3$$

وحسب قانون فعل الكتلة يعطي ثابت الاتزان K_c بما يلي :

$$Kc = \frac{[KI_3]}{[KI][I_2]}$$

ويمكن تحري الاتزان بدراسة انتشار اليود بين المذيب العضوي والمـــاء، يتبعها دراسة مماثلة وهي انتشار اليود بين المذيب العضوي نفسه ومحلول يوديـد البوتاسيوم المائي، إذ تكمننا الدراسة الأولى لحساب معامل التوزع من العلاقة :

$$K = \frac{Corg}{Caq}$$

حيث C تركيز اليود (تعين بالمعايرة) .

وإذا لم ينطبق قانون الانتشار علـــى الأنـــواع العامـــة لكـــلا الطبقتـــين، يمكن حساب تركيز اليود الحـــر بالطبقـــة المائيـــة لمحلـــول يوديـــد البوتاســـيوم C_{kI}, aq من العلاقة :

$$C_{kI}, aq = \frac{Corg}{k}$$

لذا يمكن تعيين اليود المتحد مع يوديـــد البوتاســـيوم لتكـــوين KI_3 وذلـــك لإمكانية تحديد اليود الكلي بطبقة يوديد البوتاسيوم بالمعايرة .

وهناك إمكانية إيجاد كمية اليوديد المتحد مـــع اليـــود ومعرفـــة التركيـــز البدائي لليوديد يمكن معرفة كمية اليوديد غير المتحـــد بفـــرق الكميتـــين . لهـــذا يمكن حساب قيمة Kc .

الأدوات والكيماويات :

ثلاثة دوارق مع سداداتها ذات حجم **350** سم^3 ، ثوموستات ، **0.1 N** مـــن يوديد البوتاسيوم ، يود ، رابع كلوريد الكـــاربون و **0.1N** مـــن ثيـــو كبريتـــات الصوديوم .

العملــــــي :

يمزج **20** مليليترًا من محلول رابع كلوريد الكاربون المشبع باليود مع **200** مليليترًا ماء بإحدى الدوارق الزجاجية . توضع القنينة بالثرموستات عنـــد درجـــة الحرارة **25**°م ، وتترك ومحتوياتها للوصول إلى الاتزان الحرارة . تتبع الطريقـــة السابقة نفسها باستخدام **15** مليليترًا من رابع كلوريد البوتاسيوم .

يؤخذ **50** مليليترات من طبقـــة المحلـــول المـــائي و**5** مليلتـــرات مـــن طبقة المحلول العضوي كنماذج من كل خليط ثم تحلل باســـتخدام **0.1N** و **0.01N** من ثيو كبريتات الصوديوم حسب كميـــة اليـــود الموجـــودة بالنمـــاذج . تـــضاف كمية قليلة من يوديد البوتاسيوم المركز للمحلول العضوي للتأكد مـــن اســـتخلاص اليود التام .

تعاد الطريقة بأكملها باستخدام **0.1 N** من يوديد البوتاسيوم عوضًا عن الماء واستخدام **20** ، **15** و **10** مليليترًا من محلول اليود المشبع برابع كلوريد الكاربون كما تمت إضافته سابقًا .

التجربــــة رقـــم (١٢)

تعيين الوزن الجزيئي لسائل بواسطة التقطير البخاري

النظريـــــة :

إذ قطر سائلان غير ممتزجتين A و B من الوعاء نفسه، بحيث لا يــؤثر بخار أي منهما على الآخر، فسوف يتبخر السائلان بنـسبة ضــغطي بخاريهمــا إلى أن يتقطر – أحدهما كليًا . كذلك فــإن الــضغط البخـــاري للخلــيط يــساوي مجموع الضغوط البخارية لكل مكون، أي : $P_{total} = P_A + P_B$

عند درجـــة الغليـــان يكـــون ($P_B + P_A$) مـــساويًا للـــضغط الجـــوي ، وكذلك يتقطر الخليط بنسبة جزيئية مقدارها P_A / P_B . فـــإذا كانـــت W_A و W_B وزني A و B (مقدرة بالجرام) بالمقطرات، لذا :

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{W_A / M_A}{W_B / M_B}$$

أي إن :

$$MA = \frac{P_A}{P_A} = \frac{W_A}{W_B} M_B$$

حيث M_A و M_B الأوزان الجزيئية لكل من A و B على التوالي .

لذا يمكن إيجاد الوزن الجزيئي للكلور وبنزين (A) بطريقة التقطير بالبخار .

الأدوات والكيماويات :

جهاز التقطير بالبخار ، ترمومتر 70 – 120م مدرجـــة بمقيـــاس 0.1 م° .

أسطوانتان مدرجتان سعة كل منهما 100 مليليتر ، قمع فصل وكلور وبنزين .

العملـــــي :

يعاير الترمومتر بجهاز التقطير بالبخار، إذ يمكن الحصول علـــى درجـــة حرارة غليان الماء الحقيقية عند الضغط البارومتري للمختبـــر مـــن الجـــداول أو

بافتراض تغير مقداره 1 م° لكل تغير بالضغط مقـداره (27 مليلتــرًا) . تفــرغ القارورة .

يضاف بالقارورة 250 مليلـترًا كلور بنزين و 50 مليلترًا ماء، ثــم يــشغل جهاز التقطير بمعدل حوالي قطرة واحدة بالثانية . كما تــسجل درجــة الحــرارة كل دقيقة . تجمع المقطــرات بأربعــة أجــزاء ويبــدل وعــاء التجميــع عنــد جمع 50 مليلترًا .

يوقف التقطير عند بدء درجة الحرارة بالارتفاع فجأة إلى درجة غليان الماء . ثــم يجمع كل جزء بأسطوانة قياس .

تدون النتائج بصيغة جدول كالتالي :

درجة حرارة التقطير الملاحظة والمسجلة كل دقيقة	حجم المقطرات الكلي (سم^3)	حجم الكلور وبنزين (سم^3)	$\frac{A}{B}$	$\frac{A}{W_B} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right)1.106$

حيث إن الكثافة النوعية للكلور وبنزين عند درجة الحرارة 15°م = 1.106 .

التجربـــة رقـــم (١٣)

تعيين مخطط الطور للأنظمة الثنائية

النظريــــــة :

بمخطط الطور لنظـــام ثنـــائي وبمجـــال درجـــات الحـــرارة والتراكيـــز التي تتواجد بها المـــواد الـــصلبة والـــسائلة بحالـــة متزنـــة تعـــرف المنحنيـــات الفاصـــلة للأطـــوار الـــصلبة والـــسائلة بخطـــوط الجمـــود **Solidus Curves** وخطوط السيولة **liquidus curves** .

فإذا سخنت مادة صـــلبة ذات تكـــوين معـــين فإنهـــا تبـــدأ بـــالتميع عنـــد درجة الحرارة حيث الإحداثيات عند التكوين المعطـــى تلاقـــى خطـــوط الجمـــود على مخطط الطور .

ويكون الطور الـــصلب بحالـــة اتـــزان مـــع الطـــور الـــسائل بالمجـــال بين خطي الجمود والسيولة ولكـــن عنـــد درجـــة الحـــرارة – حيـــث إحـــداثيات التكوين تلاقي خط السيولة عندها – تذوب آخر جزيئة صـــلبة ويتكـــون النظـــام عندها من طور سائل فقط .

وتعرف درجة الحرارة الأولـــى بنقطـــة التـــسييح **thaw point** ودرجـــة الحرارة الثانية بنقطة الانصهار **melt point** لذلك التكوين الخاص . فإذا حـــددت درجات الحرارة لمختلف التراكيب يمكن عندها إنشاء مخطط الطور للنظام . وهذه هي طريقة التسبيح والانصهار **method – thaw – melt** للتحليل الحراري .

الأدوات والكيماويات :

أنابيب إحراق ، أنابيب للانصهار – مدقة وهاون – جهاز لتحديـــد درجـــة الانصهار – بارانتيرو الطولوين ونفثالين .

العملـــــي :

يحضر خلــيط مـــن النفثـــالين وبـــارانيترو الطولـــوين بحيـــث يكـــون الكسر الجزيئي للنفثالين بالخليط حـــوالي **0.1** . يـــذاب الخلـــيط بموقـــد بنـــزين للتأكد من إتمام الخلط ثم يتـــرك للتجمـــد . يوضـــع الخلـــيط بالهـــاون ويطحـــن ليصبح متجانسًا قد الإمكان .

توضع كمية قليلة من الخليط المطحون بأنبوبة الـــصهر وتـــسخن بلطـــف بجهاز لتحديد درجات الانصهار . تدون درجة الحرارة التي تظهر بها أول قطـــرة سائلة وكذلك درجة الحرارة عند الانصهار الكلي للنظام .

تعاد التجربة لخلائط ذات تراكيز جزيئية للنفثـــالين مقـــدارها **0.2** ، **0.3** ، **0.4** ، **0.5** ، **0.6** ، **0.7** ، **0.8** ، **0.9** ، كذلك تقاس درجة حرارة انصهار النفثالين وبارانيترر الطولوين النقيين .

من النتائج يمكن إنشاء مخطط الطور البياني للنظام .

التجربـــة رقـــم (١٤)

تعيين مدى تغير قابلية الامتزاج مع درجة الحرارة

النظريـــــة :

تحدد درجة الحرارة قابلية امتزاج زوج معين من السوائل . وثبوت الضغط لمثل هذه الأنظمة تختزل قاعدة الطور إلى : **F = 3 – P = 1**

وبوجود طبقتين متزنتين فإن **P** يساوي **2** عندها يمكن تعريف النظام كليًــا إما بدرجة الحرارة أو التكوين . لهذا يمكن رسم شكل بياني مــشيرًا إلــى حــدود الامتزاج مع درجة الحرارة لمجموعة خلائط ذات تراكيب مجهولة .

الأدوات والكيماويات :

تسع أنابيب غليان ، سحاحة ، دورق بــسعة **400** مليليتــرًا ، جليــسرول و **1** طوليودين .

العملــــي :

تحضر تسعة نماذج صناعية من الجليسرول و **1** طوليودين حسب الكميات المبينة بالجدول التالي تحضر النماذج بوزن الجليسرول بــأنبوب ثــم يــضاف **1** طوليودين من سحاحة . فالجدول هو :

الأنبوب	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩
جليسرول (جم)	٤	٥	٦	١٠	١٠	٢٠	٦,٦	٦,٠	٩,٩
طوليودين (جم)	٢٥	٢٥	٢٥	٣٥	٢٠	١٠	٢	١,٥	٢,٢

التجربــة رقــم (١٥)

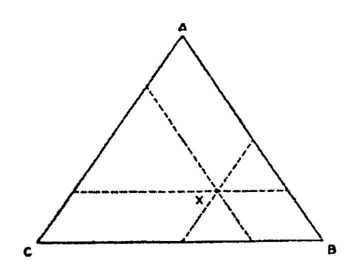
تعييـــن مخـــطط نظـــام ثلاثـــي

(بنزين – حامض الخليك – ماء)

النظريـــة :

تختزل قاعــدة الطــور لنظــام ثلاثــي عنــد ثبــوت الــضغط ودرجــة الحرارة إلى : $F = 3 - P$

ويمكن التعبير عن تركيب مثل هذا النظام بدلالة مثلث متساوي الأضــلاع يمثل كل ضلع فيه مكونًا نقيًا . لهذا تمثل النقطة **X** بالشكل التالي التكوين التــالي : **25** بالمائة من المكون **A** ، **50** بالمائة من **B** و **25** بالمائة من **C** .



تمثيل التكوين على مثلث متساوي الأضلاع

مبدئيًا لا يمتزج الماء والبنزين لذا نحصل على طبقتين منفــصلتين عنــد خلطهما . بينما المكون الثالث حامض الخليك فإنه يمتزج بكــلا الطبقتــين وعنــد إضافته للخليط يتوزع بهما . لذا سيتغير تكوين الطبقتين أكثر عنــد المزيــد مــن إضافة حامض الخليــك تحــت هــذه الظــروف، تكــون قيمــة **P** مــساوية **2** ، ويعرف النظام كليًا بدلالة التكوين .

فإذا رسمت النقاط المناظرة لهذه التراكيب، يمكن عندها الحصول على منحنى انسيابي مشيرًا إلى حدود امتزاج خلائط الماء والبنزين في حامض الخليك . وسيلاحظ عند إضافة حامض الخليك أكثر فأكثر يزداد امتزاج محلولي الماء والبنزين إلى أن نحصل على امتزاج تام بينهما . ويعرف منحنى الامتزاج هذا بالمنحنى الثنائي .

وسينحل أي خليط واقع ضمن المساحة المحددة بالمنحنى الثنائي وقاعدة المثلث إلى طبقتين سائلتين وأي خليط خارج هذا المنحني هذا مكون من طبقة سائلة متجانسة واحدة . كما أن موقع المنحني الثنائي متغير مع درجة الحرارة .

الأدوات والكيماويات :

ماصة بحجم مليليتر واحدة ، ماصة بحجم ٥ مليلترات ، بنزين وحامض الخليك .

العملي :

يوضع 5 مليليتر من البنزين بقارورة ذات سعة 100 مليليتر . يضاف مليليتر واحد ماء من سحاحة وكذلك يضاف حامض الخليك ببطء من سحاحة ثانية مع مزج شديد إلى أن نحصل على محلول رائق متجانس، ثم يدون حجم حامض الخليك المعاير ويضاف 5 مليليترات من البنزين بشكل متلاحق وبعد كل إضافة بنزين يضاف حامض الخليك مع مزج شديد إلى أن نحصل على نظام متجانس ثم تدون النتائج .

التجربـــة رقـــم (١٦)

تعييـــــن التحليـــل الحراري للهيـــدرات بطريقة المزدوج التفاضلي

النظريـــــة :

ينتزع الماء من خماسي هيدريد كبريتات النحاس حسب المعادلات التالية :

$$CuSO_4 . 5H_2O \rightarrow CuSO_4 . 4H_2O + H_2O$$
$$CuSO_4 . 4H_2O \rightarrow CuSO_4 . 3H_2O + H_2O$$
$$CuSO_4 . 3H_2O \rightarrow CuSO_4 . H_2O + 2H_2O$$
$$CuSO_4 . H_2O \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

وبثبوت الضغط تختزل قاعدة الصنف لمثل هذا النظام إلى : $F = 3 - P$

ويمكن دراسة انتزاع المـــاء باســـتخدام مـــزدوج تفاضــــلي (1) بوضــــع أحد أطرافه بهدريد كبريتات والنحاس والطـــرف الآخـــر بكلوريـــد الـــصوديوم . وبربط المزدوج بجلفانوميتر حـــساس وتـــسخين الملحـــين بالوعـــاء نفـــسه فلـــن يشير الجلفانوميتر لمرور أي تيار كهربـــائي مـــا لـــم يحـــدث تفاعـــل طـــوري بهدريد كبريتات النحاس .

على أي حال، سيتواجد لدينا ثلاثة أطوار عند درجة الحرارة التي يحـــدث عندها تفاعلات الطور السابقة، أي، $P = 3$ ، لذا $F = 0$. ولهـــذا ســـتثبت درجـــة الحرارة إلى أن ينتهي تفاعل الطور . ولكن لن تثبـــت درجـــة حـــرارة كلوريـــد الصوديوم حيث لا يحدث تغير بطوره ، عندها سيشير الجلفانوميتر إلى مرور تيار كهربائي عند درجة حرارة كل تفاعل طوري لهيدرات كبريتات النحاس .

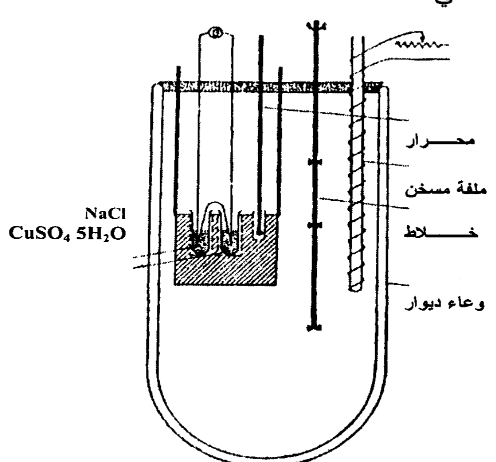
سيلاحظ بانتزاع الماء من أحادي الهيدرات لا يتضمن ثبوت درجة الحرارة إذ تلتصق جزيئة الماء الوحيدة بشق الكبريتات بقوى فيزيائية والتي تفقد تـــدريجيًا كلمًا ازدادت درجة الحرارة .

الأدوات والكيماويات :

قارورة ديوار (**Dewar Flask**) ، قالب نحاسي ، مسخن ومقاومة متغيرة، مزدوج حراري، أنبوبتان زجاجيتان رقيقتا الجدران، خلاط، جلفانوميتر حساس، محرار حساس، خماسي هيدريد صلفات النحاس وكلوريد الصوديوم .

العملي :

يحفر في القالب النحاسي حفرتين وتوضع بهما أنبوبتا الزجاج الرقيقتان، يوضع بإحداهما حوالي **1.5** جم من خامس هيدريد كبريتات النحاس وبالثانية كمية مماثلة من مسحوق كلوريد الصوديوم . يغمر المزدوج التفاضلي بكلا الملحين ويربط طرفاه بالجلفانوميتر الحساس . يحفر القالب النحاسي بحفرة يثبت بها الترمومتر الحساس ثم يعلق القالب النحاسي بقارورة ديوار مع الخلاط وملف المسخن كما بالشكل التالي .



وبتنظيم المغذي الكهربائي إلى المسخن بواسطة المقاومة المتغيرة ترتفع درجة الحرارة داخل قارورة ديوار وبسرعة إلى **90**°م ومن ثم بمعدل **0.5** إلى **1**°م بالدقيقة . تلاحظ درجة الحرارة عندما يتحرك مؤشر الجلفانوميتر .

يمكن الحصول على دقة أكثر باستخدام مزدوج حراري، معاير لقياس درجة الحرارة عوضًا عن الترمومتر .

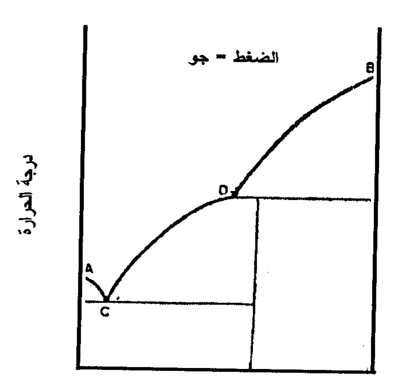
التجربـــة رقـــم (١٧)

تعيين درجة الحرارة الانتقالية بطريقة الذوبان

النظريـــــة :

عند الضغط الجوي يشكل النظام اليوتكتي المتكون من بروميد الـصوديوم والماء مركبًا ذا درجة انصهار متباينة . ويعرف مثل هذا المركب بعجزه عن البقاء بوجود محلول له التكوين نفسه .

ويمثل الشكل التـالي نموذجًـا لمخطـط طـور . مثـل هـذه الأنظمـة ولمثـل هـذه الحالـة الخاصـة حيـث يكـون المـاء إحـدى المكونـات **A** . يمكن اعتبار المنحنيين **CD** و **DB** منحنى الـذوبان لثنـائي هيدريـد البروميـد وبروميد الصوديوم اللامائية على التوالي . أما النقطـة الانتقاليـة **D** فستحـصل من تقاطع المنحنيين **1** .



ولا تتغير النقطة الانتقالية بثبوت الضغط إذ تختزل قاعدة الطور إلى : **F = 3 – P**

ويتواجد الطورين الصلبين عند النقطة **D** مع محلوليهما المشبعين، أي : **P = 3**

الأدوات والكيماويات :

ماصة ذات سعة خمس مليليترات ، ثنائي هيدرات بروميد الصوديوم ($NaBr . 2H_2O$) و **0.1 M** نترات الفضة .

العملـــي :

يحضر محلول من بروميد الصوديوم المشبع عند درجة الحرارة 75°م بوضع حوالي **250** جرامًا من ثنائي هيدرات بروميد الصوديوم مع **100** مل ماء بدورق صغير .

يوضع الدورق بحمام مائي وتؤخذ **5** مليمترات كنماذج عند زيادة **5**°م – **10**°م وبالمجال **25**°م – **75**°م . يحلل المحلول المأخوذ عند درجة الحرارة **75**°م . يترك المحلول ليبرد إلى درجات حرارية منخفضة بحيث يجب التأكد من كون المحلول مشبعًا عند كل درجة حرارة .

تؤخذ النماذج بماصة محاطة بغلاف من القطن الصوفي وتوضع بقارورة مدرجة ذات سعة **100** مليليتر . تغسل الماصة من أي بلورة مترسبة داخل الماصة . يعاير محلول بروميد الصوديوم المخفف بمحلول **0.1 M** نترات الفضة .

ويرسم حجم **0.1 M** من نترات الفضة (مل) مقابل درجة الحرارة ويحسب ذوبان ثنائي هيدرات بروميد الصوديوم بالجرام ($NaBr . 2H_2O$) عند نقطة الانتقال .

التجربـــة رقـــم (١٨)

تحقيق قانون لامبرت – بير

النظريـــــة :

عند سقوط ضوء على وسط متجانس فسوف ينعكس جزئيًا ويمتص جزئيًا . وينفذ خلال الوسط جزئيًا . وقد درست العلاقة بين شدة التيار الساقط والتيار النافذ خلال الوسط بواسطة لامبرت وتم التوسع بالدراسة إلى أوساط المحاليل بواســطة بير، وحسب دراسة لامبرت فإن معدل تناقص شدة التيار مع سمك الوسط الماص . **dI / d1** – حيث يمثل **I** شدة التيار عند السمك **1** (سم) . يتناسب مع شدة الضوء عند النقطة **1** ، أي :

$$dI / d1 = K I \qquad \ldots (1)$$

ويسمى الثابت **k** معامل الامتصاص وهو خاصة مميزة للوسط المـــاس . وبترتيب المعادلة **1** وإجراء التكامل نحصل على :

$$\int_{IO}^{I} dI / I = - \int_{O}^{I} d1$$

$$\ln I / I_o = - K1 \qquad \ldots (2)$$

$$I / Io = - K1$$

$$I / Io = 10^{k\backslash} 1$$

حيث **k = K \ / 2.203** ويعرف **k** بمعامل الإخماد .

ويمثل الكسر **Io / 1** الجزء الضوئي النافذ ويسمى معامـــل الإنفاذيـــة **T** . ويعرف اللوغاريتم العشري لمقلـــوب هـــذه النـــسبة، أي **log (Io / I)** بمعامـــل الامتصاصية **A** . عندها تصبح العلاقة :

$$A = \log (Io / I) = - \log T = K1 \qquad \ldots (3)$$

ولمادة ماصة مذابة بمذيب نفوذ . نجد تناسبًا بين تناقص شـــدة الـــضوء وتركيـــز المحلول لذا :

$$dI / dt = \varepsilon IC$$

حيث C التركيز الجزيئي و 'C معامل الامتــصاص الجزيئـــي . وهـــذا الثابت خاصية مميزة للمذاب . وترتبط النفاذية للمحاليــل بمعامــل الامتــصاص الجزيئي كما يلي :

$$- \ln T = \varepsilon CI$$

والعلاقة المناظرة المتضمنة للوغاريتم العام هي :

$$A = - \log T = \varepsilon Cl \qquad \ldots (4)$$

ويدعى ε معامل الامتصاص المولاري .

الأدوات والكيماويات :

سبكتروفوتوميتر (مقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف) وعلى سبيل المثال نجد الجهاز **Unicam S. P. 600** أنابيــب اختبــار، حامــل لأنابيــب الاختبــار **5 × 100** مل من القارورات المدرجة، **0.800** محلول الأمونيا وكبريتات النحاس .

العملـــــي :

يحضر **0.1 M** مـــن محلـــول كبريتـــات النحـــاس . تحـــضر محاليـــل لعدة تراكيز مـــن أيونـــات نحاســـيك الأمونيـــوم الزرقـــاء بخلـــط **5** مليليتـــرات مـــن **0.0880** أمونيـــا (مخففـــة مـــسبقًا مـــع **10** مليليتـــرات مـــاء) مـــع **2 , 4 , 6 , 8 , 10 , 12 , 14 , 16 , 18 , 20 , 22 , 24** مليليتـــرًا مـــن محلـــول الكبريتات النحاس . يضبط الحجم النهائي إلى **100** مليليترًا بإضافة كميات أخـــرى من الماء .

تقاس نسبة النفاذية وامتصاصية المحاليل عند موجة طولها **600m µ** مـــن البيانات يمكن رسم (**a**) نسبة النفاذية مقابل التركيز و (**b**) الامتصاصية مقابـــل التركيز . وحسب المعادلة (**4**) إذا انطبقت علاقات لامبرت – بيـــر علـــى هـــذا المحلول، يكون الشكل البياني (**a**) رأسي. والشكل البياني (**b**) خطي (مستقيم).

التجربـــة رقـــم (١٩)

تعيين تركيب الأيونات المعقدة في المحاليل

النظريـــــة :

أثبتت القياسات الطيفية الضوئية (قياسات الشدة النسبية لأجزاء الطيف) جدارة لتحري الاتزان الأيونات البسيطة والمعقدة . ولنفترض تكوين أيونات معقدة في محلول من أيونات معدنية **A** وحبيبات **B** (أيونات سالبة أو جزيئات) .

يمكن كتابة الاتزان كما يلي : $A + nB = A\,Bn$

وإذا كان تركيز كل من **A** و **B** هو **M** مـــول بـــالليتر (**M moles / 1.**) ويخلط **xl** من **B** مع **1.** (**x – 1**) من **A** (حيث **x** أقل مـــن واحـــد) . يعطـــي التركيز الأيوني بالمحلول كالآتي :

$$C_A = M(1 - x) - C_A B_N \quad \ldots (1)$$

$$C_B = M x - n\, C_A Bn \quad \ldots (2)$$

ويربط كلاً التركيزين مع بعضهما بمعادلة كالآتي :

$$C_A C^n_B = K\, C_A Bn \quad \ldots (3)$$

حيث **K** هو ثابت اضطرابات الاتزان . ويرسم **CABN** مقابل **x** تكـــوين ظروف النهاية العظمى هي :

$$dC_A C_B / d\,x = O \quad \ldots (4)$$

وبتفاضل المعادلات (1) , (**2**) و (3) بالنسبة إلى **x** وجمع المعـــادلات الناتجة مع المعادلات (1) , (2) , (3) و (4) يعطي :

$$n = x / (1 - x) \quad \ldots (5)$$

تربط قوة الامتصاص الجزيئية ε بالممتصية **A** بالعلاقة التالية :

$$A = \varepsilon\, C1$$

حيث تمثل C التركيز (جم جزيئي / لتر) و 1 طول الممـــر الـــضوئي خـــلال المحلول .

$$A = 1 (\varepsilon_1 + C_A + \varepsilon_2 C_B + \varepsilon_3 C_A Bn) \quad ... (6)$$

حيث ε_1 , ε_2 و ε_3 قيم الامتصاص الجزيئية للعناصـــر B ، و ABn . إذا لم يحصل تفاعل كيميائي أثناء الخلط وستكون عندها المادة الماصة A .

$$A = [\varepsilon_1 M (1 - x) + \varepsilon_2 M x] \quad ... (7)$$

لـــــــذا :

$$A - A = t (\varepsilon_1 . C_A + \varepsilon_2 . C_B + \varepsilon_3 C_A B_n - \varepsilon_1 M (1 - x) - \varepsilon_2 Mx) ... (8)$$

وظروف النهاية العظمى أو الصغرى هي : $d (A - A) / d x = O$

ويمكن الاستبيان عندما $\varepsilon_1 > \varepsilon_3$ توجد نهاية عظمى لهذا الفائض من المادة الماصة (A – A) ، وهنا $C_A B_n$ أيضًا نهاية عظمى . ويرسم (A – A) مقابل x يمكن تحديد قيمة x التي تعطي القيمة العظمى لـــ (A – A) ، وقيمة x هذه تمكننا من حساب n من المعادلة (5) .

وكمثال بسيط لاستخدام هذه الطريقة هو تحديد تكوين أيونات الكروميـــت بمحلول حامضي .

$$H^+ + n\, CrO_4^{-2} \rightleftharpoons H (CrO_4)_n^{(1-2n)-}$$

وتكوين أيونات ثنائي الكروميت نتيجة التفاعل : $2\, HCrO_4^- = Cr_2O_7 + H_2O$

وهذا لا يتعارض مع الطريقة . ويتطابق الوجود الأقصى لأيونات ثنـــائي الكروميت مع لوجود الأقصى للأيونات المنتجة له .

الأدوات والكيماويات :

سبكتروفوتوميتر (مقياس الشدة النـــسبية لأجـــزاء الطيـــف) . وللمثـــال Unicam SP 600 ، سحاحتان ، 0.1 M من محلول كرومات البوتاسيوم ، 0.1 M من حامض الهيدروكلوريك .

العملـــــي :

تحـ ـر مجموعة مخاليط من الحامض ومحلول الكروميت بإضافة **x** مليليتر من **0.1M** حامض الهيدروكلوريك إلى **(10 – x)** مليليتـــر مـــن **0.1M** محلـــول كرومات البوتاسيوم ثم تحدد امتصاصية هذه المخـــاليط عنـــد **525 mμ** . تحـــدد امتصاصية محلول الكروميت النقي عند طول الموجة نفسها .

يحسب الامتـــصاص الفـــائض . يرســـم **(A – A)** مقابـــل **x** وتلاحـــظ قيمة **x** المناظرة للنهاية القصوى على الشكل تحسب قيمة **n** من المعادلة :

$$n = x / [1 - x]$$

التجربـــة رقــم (٢٠)

تعيين ثابت السرعة بطريقة المعايرة

النظريـــــة :

يتناسب معدل التفاعل الكيميائي مع تراكيــز المــواد المتفاعلـــة ، ويعبــر عن ذلــك غالبًــا بدلالـــة تركيــز إحــدى المــواد المتفاعلـــة أو الناتجـــة عــن التفاعل، أي : $-\frac{dc}{dt}$ or $\frac{dx}{dt}$

حيث تركيز **c** إحدى المواد المتفاعلة و **x** تركيز إحدى نواتج التفاعل عنــد الزمن **t** . وللتفاعل العام التالي : $A + B + C + \rightarrow$ نواتج

حيث يمكن التعبير عن معادلة التفاعل بالصيغة التالية :

$$-\frac{dc}{dt} = k(A)^{n1}(B)^{n2}(C)^{n3} \quad \ldots (1)$$

حيث **k** ثابت سرعة التفاعل، ومرتبة التفاعل **n** هـــي مجمـــوع الأســـس بمعادلة معدل التفاعل، أي : $n = n_1 + n_2 + n_3 +$

ولتفاعـــل مـــن المرتبـــة الثانيـــة متـــضمنًا أكـــسدة إلا يوديـــد بفـــوق الكبريتات **Persulphate** كما يلي : $2I + S_2O_8^{2} \rightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$

يمكن كتابة معادلة معدل التفاعل :

$$-\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-2x) \quad \ldots (2)$$

حيث **ba** تراكيزات فوق الكبريتات والأيودين على التوالي .

وإذا تواجدت إحــدى المــواد المتفاعلـــة بكميـــة فائـــضة بحيـــث يظـــل تركيزها ثابتًا بشكل ملحوظ أثنـــاء التفاعـــل . عنـــدها يتبـــع التفاعـــل حركيـــة التفاعل ذي الدرجة الأولى .

ولنفرض أن تركيز الأيوديد بالتفاعل السابق كان كبيرًا بحيث لم يتغير تقريبًا أثناء التفاعل . ولذلك تختزل عندها المعادلة (2) إلى ما يلي :

$$-\frac{dx}{dt}\ k_2\ (a-x)b \qquad \ldots (3)$$

بأجزاء التكامل وتطبيق الظروف عندما o = أو x = O نحصل على ما يلي :

$$bk2 = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$$

أو :

$$Ln\ (a-x) = \ln a - kt$$

حيث $k = b.\ k_2$

لذا يعطي رسم $\log(a-x)$ مقابل t خطًا مستقيمًا تحدد قيمة 'k من ميله .

الأدوات والكيماويات :

ثرموستات (مثبت أوتوماتيكي لدرجة الحرارة) ، ساعة توقيت، ثلاث قارورات مخروطية من سداداتها، محلول مشبع لفوق كبريتات البوتاسيوم 0.4 M من محلول أيوديد البوتاسيوم و 0.01 M من محلول ثيوكبريتات الصوديوم .

العملي :

يوضع 50 مليليترًا من محلول 0.4 N أيوديد البوتاسيوم بقارورة مخروطية موزنة ، وتعلق القارورة بالثرموستات عند درجة الحرارة 25°م . يخفف مليليتر من محلول فوق كبريتات البوتاسيوم بالإضافة 80.0 مليليترًا ماء ويؤخذ 50.0 مليليتر من الناتج ليوضع بقارورة مخروطية وتعلق بالثرموستات .

وعند ثبوت درجة حرارة المحلولين عند 25°م يضاف محلول أيوديد البوتاسيوم إلى محلول فوق كبريتات البوتاسيوم وتشغل ساعة التوقيت حينها . ومن المهم غلق القارورة بعد الخلط لمنع تطاير الأيودين من الخليط المتفاعل .

وبأزمنة مقاسة ومسجلة مقدارها (8.3 ,60,50,40,30,20,15 دقيقة) .
يسحب 10 مليليترًا من الخليط المتفاعل بواسطة ماصة ويفرغ بحجم كبير من الماء . إذا يكون لهذا التخفيف بالماء دور بإيقاف التفاعل بينما تتم عملية المعايرة .
يرشح كل 10.0 مليليتر من النموذج بـ N 0.01 من كبريتات الصوديوم المحضر آنيًا (وليكن x مليليتر) مستخدمًا النشاء ككاشف للتفاعل .

كما يخلط 50 مليليترًا من أيوديد البوتاسيوم مع المتبقي من محلول فوق كبريتات البوتاسيوم المخفف وتغلق القارورة بالسدادة ثم توضع القارورة بدرجة حرارة 60^{o} طيلة مدة التجربة . يبرد المحلول بعدها ويبقى عند درجة الحرارة 25^{o}م لمدة لا تقل عن 15 دقيقة ثم يعاير 10.0 مليليتر منه بمحلول 0.01 N كبريتات الصوديوم (وليكن a مليليتر) .

التجربــة رقــم (٢١)

تعيين مدى تغير ثابت السرعة مع تركيز العامل المساعد بطريقة الاستقطاب

النظريــــة :

يتواجــد الجلوكــوز بــشكلين مختلفــين بفاعليتهمـــا البـــصريتين، وهمـــا جلوكـــوز **α** وجلوكـــوز **β** . ونجـــد أن لـــلأول دوران نـــوعي $[\alpha]_D = +110$ وللثاني $[\alpha]_D = +19$.

ولتحديد قيمة الدوران النوعي لمحلول أي من هــذين الــشكلين نجــدهما متغيرة ثم تصل بالنهاية إلى قيمة مستقرة مقــدارها $[\alpha]_D$ 25.5 وذلــك لوجــود خليط متزن من شكلي **α** و **β** .

وتعرف قوة الدوران البصرية هذه بتحــول الــدوران (**mutarotation**) وهو تحول تلقائي في الدوران النسبي لمستوى الاستقطاب .

ويحفز تحول الدوران بكل مــن الحــامض والقاعــدة . ويكــون التغيــر أحادي الدرجة بوجود أي من هذين العــاملين المــساعدين ، وحيــث إن التفاعــل عكسي فإن ثابت معدل التفاعل المقاس **k** يمثل مجمــوع ثــابتي معــدل التفاعــل المتقدم والعكسي k_1 و k_{-1} على التوالي . $\alpha \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$

بافتراض التركيز البدائي للشكل **α** فهــو **a** مــول بــاللتر وبعــد زمــن مقداره **t** أصبح تركيز الشكل **β** هو **x** مول باللتر، عندها :

$$dx / dt = k_1 (a - x) \qquad \ldots (1)$$

$$dx / dt = k_{-1} x \qquad \ldots (2)$$

ويعطي معدل التفاعل المنظور بما يلي :

$$dx / dt = k_1 (a - x) - k_{-1} x \qquad \ldots (3)$$

وإذا كانت قيمة x عند الاتزان X_e ، عندها : $k_1 (a - x_e) = k_{-1}$

لهذا : $a = Xe\left(\frac{k_1 + k_{-1}}{k_1}\right)$

ويعطي التعويض بالمعادلة (3)

أو :

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \left[xe\left(\frac{k_1 + k_{-1}}{k_1}\right) - x\right] - K^{-1} x$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1}) / (X_e - x)$$

وبوضع $(k_1 + k_{-1}) = k$ وإجراء التكامل .

$$\int \frac{dx}{(x_e - x)} = \int k\, dt$$

$$\ln (X_e - x) = kt + C \qquad \dots (5)$$

وبتطبيق ظروف $x = 0 , t = 0$ تعطي $C = \ln xe$ ، وبالتعويض بالمعادلة (5) يعطي :

$$- \ln (x_e - x) = kt - \ln x_e$$

لذا : $-kt = \ln \frac{x_e - x}{x_e}$

أو :

$$kt = 2.303 \log \frac{x_e}{x_e - x} \qquad \dots (6)$$

إذا كانت ∞ زاوية الدوران البدائية ، $\alpha\infty$ زاوية الدوران النهائيـــة و αt زاوية الدوران عند الزمن t ، لذا تتناسب x_e مـــع ($\alpha o - \alpha\ \infty$) و ($x_e - x$) تتناسب مع ($\alpha t - \alpha\ \infty$) . ويعطي تعويض هذه القيم بالمعادلة (6) ما يلي :

$$kt = 2.303 \log \frac{\alpha o - \alpha\infty}{\alpha t - \alpha\infty}$$

$$\log(\alpha t-\alpha\infty)=(\alpha o-\alpha\infty)-\frac{kt}{2.303} \quad \dots (7)$$ أو :

لذا يكون ناتج رسم ($\log(\alpha t - \alpha \infty)$ مقابل خطًا ميله $-k / 2.303$.

يعطي ثابت السرعة بالمحاليل الحامضية بما يلي :

$$k = k_{H^+} . C_{H^+} . + k_{OH^-} . C_{OH^-} . + k_{H_2O}$$

حيث k_{H^+} ثابت تحفيز أيون الهيدروجين ، k_{OH^-} ثابت تحفيز أيون الهيدروكسيد ، C_{H^+} أيونات الهيدروجين ، C_{OH^-} تركيز أيونات الهيدروكسيد و k_{H_2O} ثابت تحفيز الماء . وفي حالة التحفيز بالحامض تهمل الحدود الحاوية على أيونات الهيدروكسيل ويعطي عندها رسم ثابت السرعة k مقابل C_{H^+} خطًا ميله k_{H^+} وتقاطعه بالمحاور k_{H_2O} .

الأدوات والكيماويات :

جهاز استقطاب **Bellingham – Stanley** نوع **B – S** ، مصباح من الصوديوم، ثرموستات مثبت عند درجة الحرارة **25**°م، مضخة، حافظة مائية لأنبوبة جهاز الاستقطاب **0.2 , 0.1** و **0.05 N** حامض الهيدروكلوريك .

العملـــي :

يوضع **90** مليليترًا و **20** مليليترًا من **0.2N** حامض الهيدروكلوريك بقارورتين مخروطتين منفصلتين . توضع القارورتان بالثرموستات حتى حدوث الاتزان الحراري، عندها يذاب **10** جم جلوكوز بالماء ويضاف إليه **10** مليليترات من الحامض . يهز المحلول ثم يؤخذ منه جزء إلى أنبوبة مقياس الاستقطاب .

تقاس زاوية الدوران بالسرعة الممكنة وتعاد القياسات مرة كل دقيقة لمدة **30** دقيقة، يحتفظ بجزء من المحلول لمدة **24** ساعة بالثرموستات وتجري عليه القراءة الأخيرة . ثم تعاد التجربة مع كل من **0.1 N** و **0.05 N** حامض الهيدروكلوريك . ويرسم ($\log(\alpha t - \alpha \infty)$ مقابل t ويحسب ثابت السرعة k ترسم قيم k مقابل C_{H^+} وتستحصل قيم k_{H^+} و k_{H_2O} .

التجربـــة رقـــم (٢٢)

تعيين ثابت السرعة بطريقة توليد الغاز

النظريـــــة :

يتحلل كلوريد ديازونيوم البنزين عند تسخينه مع الماء حسب التفاعل التالي :

$C_6 n_5 N_2 Cl + H_2O \rightarrow C_6 H_5 OH + HCl + N_2$

ويمكن تتبع مسلك التفاعل بقياس حجم النتروجين المتولد 1 .

وبوجود كمية فائضة من الماء يتبع التفاعل حركة الدرجـــة الأولـــى فـــإذا كان التركيز البـــدائي لكلوريـــد ديـــازونيوم البنـــزين **a** وبعـــد زمـــن **t** أصـــبح تركيزه **(a – x)** .

أو

$$\frac{dx}{dt} = -k\,(a-x)$$

$$\frac{dx}{(a-x)} = k\,dt \qquad \dots (1)$$

وبتكامل المعادلة **(1)** وبتطبيق الظروف عندما تكون **x = o** عندما **t = o** ينتج لدينا:

$$\ln (a-x) = -kt + \ln a \qquad \dots (2)$$

فإذا كان حجـــم النتـــروجين الكلـــي المتولـــد مـــن التفاعـــل v_∞ وكـــان حجم النيتروجين المتولد حتى الزمن **t** هـــو **vt** ، عنـــدها تتناســـب **a** مـــع v_∞ ، ويتناسب **x** مع **vt** .

وبالتعويض بالمعادلة **(2)** يمكنا كتابة ما يلي :

$$Ln (v_\infty - v_1) = -k_t + \ln v_\infty$$

أو :

$$\log (v_\infty - v_t) = -\frac{kt}{2.303} + \log v_\infty$$

ويعطي رسم $\log (v_\infty - v_t)$ مقابل **t** خطًا مستقيمًا ميله $-k / 2.303$.

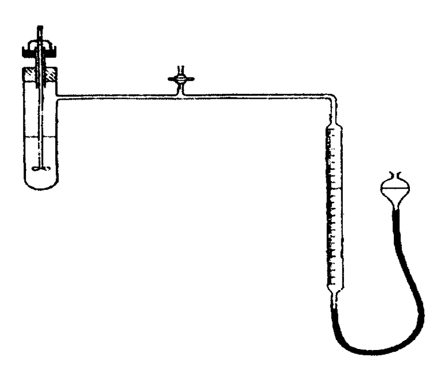
الأدوات والكيماويات :

أنبوبة ترشيح **Hirseb** ، سحاحة ، غاز ، خلاط متصل بحـــوض زئبقـــي محكم بحيث لا يتسرب منه زئبق ، ساعة توقيت ، أنيلين ، حامض هيدروكلوريك مركز ونيترات الصوديوم .

العملـــــي :

يتم تحضير محلول كلوريد ديازونيوم البنزين كما يلي : يذاب سبعة جرامان أنيلين في **22** مليليترًا من حامض الهيدروكلوريك المركز ويبرد المحلول الناتج بماء ثلج يضاف تدريجيًا وبشكل قطرات من قمع ذي صمام محلول بارد مكون من **5** جم نترات الصوديوم في **75** مليليترًا ماء . يتمم المحلول إلى لتر .

يوضع حوالي **30** مليليترًا من المحلول بالمفاعل . ويثبت عليه الخلاط ثـــم يعلق المفاعل بثرموستات عند درجة الحرارة **35**°م . يترك الجهـــاز عنـــد هـــذه المرحلة مفتوحًا للجو بواسطة الصمام **T** . المبين بالشكل التالي و يشغل الخـــلاط ويترك المحلول **5** إلى **7** دقائق ليصل إلى درجة حرارة الثرموستات نفسه .



وعاء التفاعل والسحاحة الغازية

بعدها يغلق الصمام ويلاحظ الزمن . ويعتبر هذا الزمن كبدء للتفاعل . يقرأ حجم الغاز المتولد بفترات زمنية مقدارها **15** دقيقة . يجب ضبط خزان الـسحاحة الغازية باستمرار بحيـث لا يبتعـد الـضغط كثيـرًا عـن الـضغط الجـوي . تلاحظ درجة حرارة الغاز والـضغط البـارومتري مـع وجـوب تـصحيح أي تغيرات طارئة .

تحدد $\mathbf{V_\infty}$ بغمس المفاعل في حوض من الماء الساخن، ثم تبريده إلى درجة حرارة التجربة عندها يلاحظ حجم الغاز المتولد . يجب إعادة هذه التجربة إلـى أن لا يحدث هناك زيادة بحجم الغاز المراقب . ويكون عندها الحجم النهائي منـاظرًا إلى $\mathbf{V_\infty}$.

يرسم شكل بياني من $\mathbf{\log (v_\infty - v_t)}$ مقابل $\mathbf{t}$ وتحدد قيمة ثابـت الـسرعة عند درجة حرارة التجربة .

التجربـــة رقـــم (٢٣)

تعيين ثابت السرعة بطريقة قياس التوصيل

النظريـــــة :

لدينا تفاعل من الدرجة الثانية كما يلي :

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightleftharpoons CH_3CO^- + C_2H_3OH \qquad \dots (a)$$

فإذا كانت كل التراكيز البدائية للمواد المتفاعلة تساوي **a** وكـــان **x** عـــدد الجزيئات باللتر المتفاعلة بعد الزمن **t** ، لذا :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

ويعطي تكامل هذه المعادلة :

$$K = \frac{1}{at} \cdot \frac{x}{a-x} \qquad \dots (1)$$

وكما هو مبين بالتفاعل (**a**) ، تنخفض الموصلية الكهربائية للمحلول نتيجة إحلال أيون الخليط عن أيون الهيدروكسيل ذي الموصلية العالية . لذا يمكـــن تبـــع استمرارية التفاعل بقياس الموصلية الكهربائية ويمكن كتابة المعادلة (1) بدلالـــة الموصلية الكهربائية عوضًا عن التراكيز لنعطي :

$$K = \frac{1}{at} \cdot \frac{k_O - k_t}{k_t - k_\alpha} \qquad \dots (2)$$

حيث k_o التوصيل المبدئي للمحلول k_t توصيل المحلول بعد مضى الزمن **t** و **k** توصيل المحلول بعد إتمام التفاعل . ويعطي إعادة ترتيب المعادلة السابقة :

$$k = \frac{1}{ak} \cdot \frac{k_O - k}{t} + k_\alpha$$

لذا يمكن حساب ثابت السرعة **k** من معرفة التركيز البدائي للمواد المتفاعلة ورسم k_t مقابل $(k_o - k_t)/t$.

الأدوات والكيماويات :

جسر توصيل فيليب خلية توصيل من النـوع الـذي يغمـس بـالمحلول ثرموستات ساعة توقيت، خلات الإيثيل وهيدروكسيد الصوديوم .

العملـــي :

تغسل خلية التوصيل بالمـاء المفطـر، تمـلأ الخليـة . بحجـم معلـوم من $0.02\ M$ هيدروكسيد الصوديوم وتمـلأ قـارورة مخروطيـة بحجـم مـساو من $0.02\ M$ خلات الإيثيل .

تغمس الخلية والقارورة بثرموستات عند درجة الحرارة 25^{o}م إلى أن تصل إلى الاتزان الحراري، تفرغ خلات الإيثيل بعدها بالخلية.تقرأ الموصلية الكهربائية بالسرعة الممكنة إذ يبدأ التفاعل لحظة الخلط، وتقرأ الموصلية بمجال من الأزمنـة المناسبة إلى إتمام التفاعل أي بعد حوالي ساعة واحدة، عند الحصول على قيم ثابتة للموصلية أي – تستحصل قيمة k_{∞} .

يرسم شكل بياني من K_2 مقابل $(k_a - k_t) / t$ ويحسب ثابت الـسرعة k من ميل الشكل .

التجربـــة رقــم (٢٤)

تعيين تأثير التغير في درجة الحرارة على سرعة التفاعل

النظريـــــة :

تزداد سرع أغلب التفاعلات الكيميائية بزيادة درجة الحرارة . التفـاعلات البسيطة . تعين ثابت السرعة k حسب معادلة أرهينيس . $k = Ae^{-E/RT}$

حيث A و E ثابتان . الثابت A عامل التـردد ، و E طاقـة التنـشيط ، والصيغة اللوغاريتمية لهذه المعادلة هي :

$$\ln k = -E / RT + \ln A \quad \ldots (2)$$

ويعطي تفاضل المعادلة (2) $d\ln k / dT = E / RT^2$

والتي تعطي بتكاملها بين القيمتين T_1 و T_2 .

$$\log k_1 / k_2 = \frac{E}{2.303\,R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1\,T_2}$$

فإذا حدد ثابتا المعدل النوعين k و k بدرجتي حرارة ، أو بمعرفة النسبة k / k أو T_1 , T_2 . يمكن حساب E .

وللدراسة نختار تفاعل أكسدة يوديد الهيدروجين مع فوق أكسيد الهيدروجين بمحلول حامضي .كما بالمعادلة التالية :

$$H_2O_2 + 2HI \rightarrow I_2 + 2H_2O$$

والتفاعل من الدرجة الأولى بالنسبة للمواد المتفاعلة .

وتحت الظروف المعطاة للتجربة يحافظ على الحجم الكلي للخليط المتفاعل ثابتًا .

وباختزال اليود المتكـون بثيـو كبريتـات الـصوديوم وتفاعـل أيوديـد الصوديوم المتكون بالحامض الموجـود فـسيبقى تركيـز أيوديـد الهيـدروجين ثابتًا أثناء التجربة .

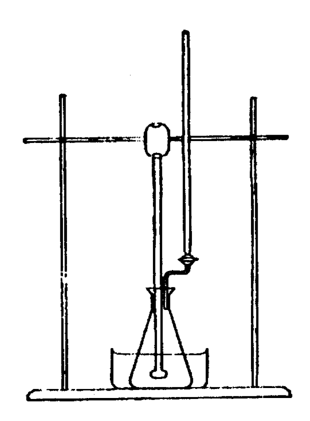
لذا يختــزل التفاعــل إلـــى تفاعــل مـــن الدرجـــة الأولـــى ظاهريّـــا .
وبإجراء التجارب عند درجتين حرارتين مختلفتين يمكـــن عنـــدها تحديـــد قيمـــة النسبة k / k مباشرة .

الأدوات والكيماويات :

وعاء لتجميع الغاز، وعاء مخروطي ذو فوهة واسعة بسعة لتـــر، خـــلاط، سحاحة كما هو مبين بالشكل 1 ، أنبوبتـــا اختبـــار ســـدادات ، 20 حجمًـــا مـــن محلول فوق أكسيد الهيـــدروجين (أي حجـــم واحـــد مـــن المحلـــول يعطـــي 20 حجمًا أكسجين) ، حامض كبريتيك مركـــز، 0.1 N ثيـــو كبريتـــات الـــصوديوم، محلول نشاء ، مزود للثلج .

العملـــــــي :

يخفف 20 حجمًا فوق أكسيد الهيدروجين لعشر مرات بالماء . يؤخذ جزآن حجم كل منهما 25 مليليترًا من محلول 2 حجم فوق أكسيد الهيدروجين المحـــضر للتر بواسطة ماصة وتوضع بأنبوبتي اختبار وتوضع الأنبوبتان بماء ثلج .



قارورة التفاعل مع السحاحة الخاصة

يذاب جرامان من أيوديد البوتاسيوم في 500 مليليتر ماء مقطر وذلك في قارورة مخروطية . توضع القارورة بماء مثلج . يخلط جزء من حامض الكبريتيك المركز (ليكن 10 مليليترات) مع جزئي ماء مقطر (20 مليليترات) . ويضاف هذا الخليط إلى محلول أيوديد البوتاسيوم . تترك محتويات القارورة لتبرد إلى دون 2°م .

تملأ السحاحة الخاصة بـ 0.1 N ثيو صلفات كبريتات وتثبت السحاحة بحيث يمكن التفريغ منها إلى القارورة ذات الفوهة الواسعة . تضاف عدة قطرات من النشاء إلى محلول أيوديد الهيدروجين وذلك في القارورة المخروطية .

وتضاف محتوياتها إحدى – أنابيب الاختبار إلى القارورة . يتفاعل فوق أكسيد الهيدروجين مع أيوديد الهيدروجين ويتكون عندها اليود مع ظهور لون أزرق . يعتبر الزمن صفرًا (t_o) بزمن بدء التفاعل ويلاحظ ذلك بساعة التوقيت .

يضاف حجم مقاس من 0.1 N ثيو كبريتات الصوديوم من السحاحة الخاصة إلى قارورة التفاعل (غالبًا يكفي إضافة 1 مليليتر ولكن بالحالة الأولى يمكن إضافة ثلاث مليليترات كحد أقصى) . وعند وجود ثيو كبريتات الصوديوم بكمية فائضة فسوف يتفاعل كل اليود المتكون ويختفي اللون الأزرق .

ولكن سيظهر اللون الأزرق لفترة قليلة نتيجة أكسدة أيوديد الهيدروجين المستمرة بفوق أكسيد الهيدروجين لذا يجب ملاحظة زمن ظهور اللون الأزرق وليكن t_1 وتسجل عندها الفترة ($t_1 - t_o$) مقدرة بالثواني . حيث الفترة ($t_1 - t_o$) تمثل الزمن اللازم لفوق أكسيد الهيدروجين لإنتاج كمية من اليود مكافئة للكمية المضافة من ثيو صلفات الصوديوم بهذه المرحلة .

يضاف جزء آخر من ثيو كبريتات الصوديوم مقداره 1 مليليتر إلى قارورة التفاعل . إذا تمت هذه العملية بعد ظهور اللون الأزرق بفترة قصيرة

ولتكن t_1 . فسوف يختفي اللون الأزرق ثانيـــة وتمـــضي فتـــرة زمنيـــة قـــصيرة قبل ظهوره ثانية . يلاحظ زمن ظهـــور اللـــون الأزرق ولـــيكن t_2 ثـــم تـــسجل الفترة الزمنية ($t_2 - t_o$) تكرر هذه الطريقة إلى أن يـــتم إضـــافة **10** مليليتـــرات من ثيوكبريتات الصوديوم .

بنهاية العملية تلاحظ درجة حرارة الخليط المتفاعل، فإذا كانت مختلفة عن درجة الحرارة البدائية فتؤخذ درجة الحرارة الوسطي لبدء التفاعل ونهايته .

تعاد التجربة بدورق مغموس بماء درجة حرارته 16^oم (لا تستحسن درجة حرارية أعلى لقصر الفترة الزمنية لأخذ الملاحظات الدقيقة على التجربة) .

مـــرة ثانيـــة يـــضاف **10** مليليتـــرات مـــن ثيوكبريتـــات الـــصوديوم بالتسلسل الكمي نفسه كما بالتجربة الأولى . وتتكون الفترات الزمنية في التجربـــة الثانية ($t_i - t_o$) ($t_2 - t_o$) حيث .... $i = 1, 2, 3,$ حيث تمثل القيمـــة الوســـطى لهذه النسب ثوابت السرعة .

$$\left[\frac{(t_1 - t_O)}{(t_1 - t_O)}\right]_{mean} = \frac{k'}{k}$$

وتحسب طاقة التنشيط E من المعادلة رقم (3) .

التجربـــة رقـــم (٢٥)

تعيين رتبة التفاعل

النظريـــــة :

يحفز تفاعل البروم والأسيتون بواسطة محلول حامضي ، ويعطي معـــدل التفاعل كما يلي :

$$\frac{dx}{dt} = k[H+]^a [Br_2]^b [CH_3COCH_3]^c \qquad \ldots (1)$$

حيث إن كلاً من **b , a** أو **c** رتبة التفاعل بالنسبة للعامل الحفـــاز، البـــروم والأسيتون وإذا كان تركيز أيون الهيدروجين ثابتًا بسلسلة من التجـــارب . يمكـــن عندها كتابة المعادلة السابقة كالتالي :

$$\frac{dx}{dt} = k[Br_2]^b [CH_3COCH_3]^c$$

حيث : $k = k[H^+]^a$

وبدراسة حركية التفاعل عند ثبوت أيون الهيدروجين يمكن عندها تحديـــد مرتبة التفاعل بالنسبة للبروم والأسيتون .

الأدوات والكيماويات :

قارورتان مع سدادتيهما سعة كل منهما **250** مليليترات، ثرموستات عنـــد درجة الحرارة **25**°م ، ماصة ، ساعة توقيت **0.02 M** محلول بروم **1 M** محلـــول أسيتون ، **1 M** حامض الكبريتيك **0.25 M** محلول أيوديـــد البوتاســـيوم **0.01 M** محلول كبريتات الصوديوم **1M** محلول ثنائي كاربونات الصوديوم .

العملـــــي :

يوضع حوالي **100** مليليتر من **0.02 M** محلول البروم بقارورة ويوضـــع بالقارورة الأخرى خليط مـــن **50** مليليتـــر أســـيتون و **50** مليليتـــرات حـــامض

الكبريتيك . تعلق القارورتان بالثرموستات عند درجة الحرارة 25^{o}م وتتركان لمدة **15** دقيقة لتصلا حالة الاتزان الحراري .

ثم يضاف الأسيتون إلى محلول البروم وتشغل حينها ساعة التوقيت . تؤخذ نماذج من الخليط المتفاعل مقدار كل منها **10** مليليترًا بفترة زمنية مقدارها **5** دقائق وتصب بقارورة حاوية على **10** مليليترات من **1 M** محلـول ثنـائي كاربونـات الصوديوم وحوالي **2** مليليتر من **0.25 M** محلول أيوديد البوتاسيوم .

يعاير الأيودين المتحرر بمحلول **0.01 M** كبريتات الصوديوم ويرسم شكل بياني بين حجم كبريتات الصوديوم والزمن . يتابع التفاعل حتى إتمامـه أو لمـدة أقصاها **40** دقيقة .

تعاد التجربة بوضع **100** مليليتر من **0.02 M** محلول البروم في قارورة، لكن يوضع بالقارورة الثانية خليط من **25** مليليترًا أسيتون و **25** مليليتـرات مـاء و**50** مليليترات حامض كبريتيك .

تجري تجربة ثالثة باستخدام خلـيط مـن **37.5** مليليتـر أسـيتون **12.5** مليليترات ماء و **50** مليليترات حامض كبريتيك بالقارورة الثانية .

بافتراض زيادة كمية الأسيتون لكل الحالات بحيث يمكن افتـراض ثبـوت تركيزه خلال التفاعل، لذا تستنتج مرتبة التفاعل بالنسبة للبروم من الأشكال البيانية. يرسم شكل آخر من النتائج لاستحصال مرتبة التفاعل بالنسبة للأسيتون . كما يجب اشتقاق قيمة الثابت **k** (تكون تراكيز الأسيتون وحـامض الكبريتيـك المـذكورة بالطريقة عيارية) .

التجربـــة رقــم (٢٦)

تعيين الشد السطحي باستعمال مقياس التوتر السطحي

النظريـــــة :

يرتبط الشد السطحي لسائل بوزن قطرة منه تسقط تجربة من نهاية أنبوبـــة بالتعبير التالي : $D = \frac{mg}{2\pi \nu F}$

حيث ν الشد السطحي . m كتلة القطرة الـــساقطة . g عجلـــة الجاذبيـــة الأرضية . r قطـــر نهايـــة الأنبـــوب و P دالـــة إلـــى $v / r^{1/3}$ حيـــث v حجـــم القطرة الساقطة .

وباستخدام مقياس الشد السطحي لقياس الشد السطحي يصب حجـــم ثابـــت من السائل كقطـــرات ســـاقطة بحريـــة مـــن نهايـــة الأنبـــوب ويحـــسب عـــدد القطرات المتكونة وبإعادة التجربة للحجم نفـــسه مـــن ســـائل أســـاس (معلـــوم شدة السطحي) ، يمكن عندها حساب الشد السطحي المجهول من العلاقة :

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{m_1 g F_2}{m_2 g F_1} = \frac{v_1 d_1 F_2}{v_2 d_2 F_1}$$

حيث d_1 و d_2 كثافة السائل الأول والسائل الثاني على التوالي .

أما الدالة F فتعتبر شكلاً بسيطًا ضمن مجال واســـع مـــن قـــيم $v = r^{1/3}$. وإلم يكن هناك اختلاف كبير بحجم قطرات السائلين يمكننا كتابة ما يلي :

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{v_1 d_1}{v_2 d_2}$$

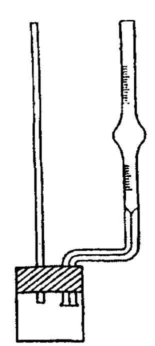
إذا كانت v تساوي حجم كل سائل ساقط ، n_1 و n_2 عدد قطرات الـــسائل الأول والثاني على التوالي ، عندها : $v_1 = \frac{v}{n}$ $v_2 = \frac{v}{n}$

لذا :

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{n_2 d_1}{n_1 d_2}$$

الأدوات والكيماويات :

مقياس الشد السطحي بطريقة وزن النقطة (**Stalagmemeter**) (الشكل التالي) وعاء مستقبل، ثرموستات عند درجة الحرارة **20**°م بنزين ورابع كلوريد الكاربون .



مقياس التوتر السطحي

العملـــــي :

يعاير مقياس الشد السطحي لإيجاد مقدار التقسيمات المناظرة لقطرة واحدة من السائل، إذ يجب إجراء ذلك لكل سائل بشكل منفصل وذلك قبل تسجيل الملاحظات الأساسية . كما يجب أن يكون الجهاز نظيفًا وجافًا قبل الشروع بالتجربة، بعد معايرة الجهاز هذه يمكن تجري أجزاء القطرة، إذا لزم ذلك، وبدقة **0.05** من القطرة .

وبعد ذلك يملأ مقياس الشد السطحي بالبنزين ويثبت مع الوعاء المستقبل ثم توضع المجموعة في الثرموستات عند درجة الحرارة **20**°م بحيث إن مستوى السائل بمقياس الشد السطحي أقل منه بالثرموستات .

بعد الوصول إلى الاتزان الحراري يعاير بجريان البنزين من مقياس الشد السطحي بمعدل لا يزيد عن **15** قطرة بالدقيقة . ويمكن ضبط معدل الجريان بتثبيت قطعة أنبوب مطاطية بماسك ملولب في نهاية مقياس الشد السطحي .

يحسب عدد القطرات المتكونة وكذلك مستوى انخفاض البنزين من الإشارة العليا إلى الإشارة السفلي بمقياس الشد السطحي . يعاد القياس إلى أن يتم الحصول على نتائج متطابقة، أي لا يختلف عدد القطرات بالقياسات المختلفة عن **0.5** من القطرة .

ينظف مقياس الشد السطحي ويجفف ثم تعاد التجربة باستخدام سائل ذي شد سطحي مجهول ، ومثال ذلك ، رابع كلوريد الكاربون .

ومن النتائج يحسب الشد السطحي للسائل المدروس . علمًا بأن الشد السطحي للبنزين عند درجة الحرارة **20**°م هي : $(28.88\ \mathrm{dyne\ Cm^{-1}})$.

التجربـــة رقـــم (٢٧)

تعيين التوتر السطحي البيني (بطريقة الحقنة المايكرومترية)

النظريـــــة :

يتعلق حجم قطرة السائل المتحررة من فتحة صغيرة بالشد السطحي للسائل، والتي يمكن حسابها من المعادلة : $v = \frac{m \cdot g}{2\pi r F}$

حيث **m** كتلة القطرة ، **g** عجلة الجاذبية الأرضية ، **r** القطـــر الخـــارجي للأنبوبة الشعرية و **F** عامل يعتمد على $v / r^{1/3}$ حيث **v** حجم القطـــرة . ويمكـــن تحديد ناتج الـــضرب **rF** لـــسائلين غيـــر ممتـــزجين **A** و **B** ذي الـــشد البينـــي (**interfacial tension**) المعلوم $A \gamma B$.

حيث يمكن استخدام هذا العامل لحساب الـــشد البينـــي $A \gamma C$ بـــين أحـــد السائلين المذكورين وليكن **A** وسائل ثالث **C** ، شريطة إجراء التجارب مع **A** و **C** بظروف مشابهة للتجارب مع **A** و **B** .

تفيد طريقة حجم القطـــرة بـــشكل خـــاص لتحديـــد الـــشد البينـــي، أمـــا الحقنة المايكرومترية فهي مناسبة لقياس حجم القطـــرة . ويعطـــي الـــشد البينـــي لسائلين بما يلي : $A \gamma B = \frac{v(d_A - d_B)g}{2\pi r F}$

حيث d_A و d_B كثافة السائلين **A** و **B** ($d_A > d_B$) .

الأدوات والكيماويات :

حقنة مايكرومترية ، بنزين ، كلوروفـــورم ، رابـــع كلوريـــد الكـــاربون ومحلول حامض الكروميك .

العملـــــي :

تنظف الحقنة المايكرومترية بمحلول حامض الكروميك ثم تغسل كليًا بالماء المقطر . ما لم تنظف نهاية الإبرة بشكل جيد فسوف تظهر مشاكل بتكوين القطـــرة إذ ستغطي نهاية الإبرة كليًا .

لذا يمكن وضـــع إبـــرة الحقنـــة بمكـــان رطـــب تمامًـــا (عنـــدها **r** = القطر الخارجي للإبرة) أو وضعها بمكـــان جـــاف كليًـــا (عنـــدها **r** = القطـــر الداخلي للإبرة) .

فإذا لم تـــزل أيونـــات الكروميـــك تمامًـــا بعـــد تنظيـــف الإبـــرة فإنهـــا تترطب بسرعة وبوجود طور عضوي بالحقنة فمـــن الـــصعوبة تكـــوين قطـــرة بل ستغطي القطرة نهاية الإبرة المستدقة.
وبحالة أخرى إلم تنظف الإبرة بحامض الكروميك وبوجود طور ســـائل بالحقنـــة يحتمل كثيرًا أن تكون الأنبوبة ماصة للماء عندها تتكسر قطرات الماء داخل الإبرة، لذا يفضل بشكل عام غسل الحقنة بحامض الكروميك ثم غلسها تمامًا بالماء بعـــدها يتم إجراء التجربة بحيث يبقى الماء دائمًا داخل الحقنة .

بعـــد تنظيـــف الحقنـــة وغلـــسها، تمـــلأ بالمـــاء المقطـــر ثـــم تكـــون قطرات ووبطء بالبنزين . أما إنـــزال آخـــر **10** بالمائـــة مـــن القطـــرات فيـــتم بمدة لا تقل عـــن دقيقـــة ونـــصف، ولا يستحـــصل حجـــم القطـــرة **v** بدقـــة إلا بحرص شديد عند ضبط اللولب المايكرومتري تتكون عدة قطرات .

ويسجل حجمها الوسطي . ثـــم تستحـــصل كثافـــات البنـــزين، المـــاء ، والشد البيني C_6H_6 γ H_2O عند درجة حرارة التجربـــة، لـــذا تستحـــصل قيمـــة **g / rF** والتي تدمج مع نتائج تجـــارب أخـــرى وبيانـــات أخـــرى مـــن الجـــدول التالي لحساب الشد البيني للماء والكلوفوفورم CC_2 γ H_2O والماء ورابع كلوريـــد الكاربون $CHCl_3$ γ H_2O .

الجدول (1) . تغير F مع $v / r^{1/3}$ (1) .

$r / v^{1/3}$	F	$r / v^{1/3}$	F
0.00	1.0000	1.00	0.6098
0.30	0.7265	1.05	0.6179
0.35	0.7011	1.10	0.6280
0.40	0.8628	1.15	0.6407
0.45	0.6669	1.20	0.6535
0.50	0.6515	1.225	0.656
0.55	0.6362	1.25	0.652
0.60	0.6250	1.30	0.640
0.65	0.6171	1.35	0.623
0.70	0.6093	1.40	0.603
0.75	0.6032	1.45	0.583
0.80	0.6000	1.50	0.567
0.85	0.5992	1.55	0.551
0.90	0.5998	1.60	0.535
0.95	0.6034		

التجربـــة رقـــم (٢٨)

تعيين تغير الشد السطحي لسائل مع درجة الحرارة

النظريـــــة :

يتغير الشد السطحي لسائل بتغير درجة الحـــرارة، وقــد اقترحــت عــدة معادلات لربط الشد السطحي مع درجة الحرارة، وأكثرها محققة لذلك هي :

$$v\left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{2}{3}} = K\,(t_1 - 6 - t) \qquad ...(1)$$

حيث الكثافة، **M** الوزن الجزيئي، t_1 درجة الحـــرارة الحرجـــة للـــسائل المدروس و **K** ثابت .

ولقد وجد أنه لمواد كثيرة ، مثلا ، ثنائي كبريتيد الكاربون ، رابع كلوريـــد الكاربون وثنائي أثيل الأيثر تكـــون قيمـــة معامـــل درجـــة الحـــرارة **K** ثابتـــة وهي حوالي **2.1** ، وتكون قيمة **K** أقـــل مـــن ذلـــك لـــسوائل معينـــة كالمـــاء ، الكحول وحامض الكاربوكسيل ومتغيرة مع درجة الحرارة.

ويرجـــع هـــذا الـــسلوك لارتبـــاط هـــذه الـــسوائل إذ لا يكـــون الـــوزن الجزيئي الفعال لها **M** ولكـــن **Mx** حيـــث **x** درجـــة الارتبـــاط . لـــذا يعطـــي معامل درجة الحرارة كالتالي :

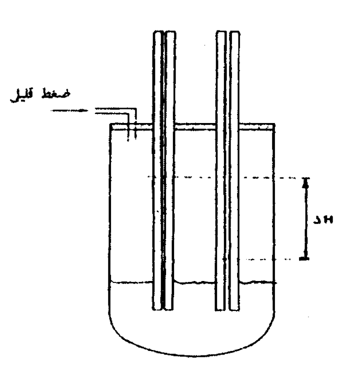
$$\frac{d[\,v(Mx/d)^{2/3}\,]}{dT} = K = 2.1 \qquad ...(2)$$

فإذا كانت **'k** القيمة التجريبية معتمدة على افتراض أن **x = 1** عندها :

$$x = (\,2.1 / K'\,)^{2/3} \qquad ...(3)$$

ويمكن تحديد الشد السطحي لسائل من ملاحظـــة فـــرق ارتفـــاع الـــسائل بأنبوبتين شعريتين مختلفتين بفتحيتهما ومغموستين بالسائل ، كما في الشكل التالي . وتعطي نسبة الشدين السطحين للسائلين **B , A** بالمعادلة التالية :

$$\frac{\gamma A}{\gamma B} = \frac{(d_A . \Delta h_A)}{(d_B . \Delta h_B)} \qquad ... (4)$$



جهاز معرفة الارتفاع النسبي بالأنابيب الشعرية

حيث Δh_A . Δh_B الفرق بمستويي السائلين **A , B** على التوالي بالأنابيب الشعرية Δh_A . Δh_B وكثافة كل من السائلين والشد السطحي لأحد السائلين**(1)** ، يمكن عندها تحديد الشد السطحي للسائل الآخر .

وبإجراء التجربة عند عدة درجات حرارية مختلفة وحسب المعادلة **(1)** يعطي رسم $\gamma (M / d)^{2/3}$ مقابل **t** خطًا مستقيمًا .

ويرتبط الشد السطحي بارتفاع السائل في الأنبوبة الشعرية كما بالمعادلة التالية :

$$\gamma = \frac{rhdg}{2\cos\theta} \qquad ... (5)$$

حيث **r** قطر الأنبوبة الشعرية ، **g** عجلة الجاذبية الأرضية و **θ** زاوية تلامس الأنبوبة الشعرية بالسائل . إذا ابتلت الأنابيب الشعرية كليًا ، $\theta = 0$ فالأنبوبتان الشعريتان لهما أنصاف أقطار r_2 , r_1 يكون :

$$\Delta h = \gamma \left(\frac{2}{dg} \right) \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \qquad ... (6)$$

وباستخدام سائل ذي شد سطحي معلوم يمكننا الوصول لقيمة : $\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$

وبوجود أنبوبتين شعريتين لهما فتحتين قياسيتين ، فلا نحتاج استخدام سائل ذي شد سطحي معلوم لمعايرة النظام وذلك لمعرفة أقطار الأنابيب الشعرية .

الأدوات والكيماويات :

أنبوبتان شعريتان تتراوح أقطار فتحتيهما **1.5** إلى **2** ملليلتر و **0.3** إلى **0.4** ملليلتر ، ثرموستات زجاجي، كاثتوميتر بنزين .

العملـــي :

تنظف الأنابيب الشعرية وأنبوبة الغليان بمحلول حامض الكروميك ، الماء ثم بالكحول .وتجفف الأجهزة ويوضع حجم قليل من الماء المقطر بأنبوبة الاختبار ثم تغمس بها الأنابيب الشعرية كما هو مبين بالشكل السابق .

يقاس الفرق بارتفاع الماء المقطر داخل الأنابيب الشعرية **Δh** ، باستخدام الكاثتوميتر وذلك عند درجات الحرارة **20**°م ، **30**°م ، **50**°م . تنظف أنبوبة الغليان والأنابيب الشعرية وتجفف كما سبق وتعاد التجارب عند الدرجات الحرارية السابقة نفسها وذلك باستخدام البنزين .

يجب الوصول إلى الاتزان عند كل درجة حرارية مع التأكد من أن درجة حرارة السائل في أنبوبة الاختبار مماثلة لدرجة حرارة الثرموستات . هذا الاتزان الحراري يستغرق وصوله حوالي **15** إلى **20** دقيقة . ويجب تطبيق ضغط قليل على النظام، كما في الشكل السابق .

وستحصل ذبذبة بقعر السائل . ويجب ألا يتغير فرق ارتفاع السائل داخل الأنابيب الشعرية **Δh** جراء إزالة الضغط المطبق . بحال حصول تغير بارتفاع السائل يعني ذلك أن الأنابيب الشعرية وسخة مسبقًا ويستلزم تنظيفها ثانية .

يجب قياس كثافات السوائل بواسطة بكتوميتر (جهـــاز لقيـــاس الكثافـــة) وبحال عدم معرفة أقطار الأنابيـــب الـــشعرية تـــستخدم المعادلـــة **(4)** لحـــساب الشد السطحي للبنزين عند الدرجات الحرارية الثلاث .

أما المعادلة **(5)** فتستخدم عند معرفة الأقطار الداخلية للأنابيب الـــشعرية . يرسم شكل بياني بين $v\,(M / d)^{2/3}$ مقابل **t** ويستحصل منه **K** من الميل . كمـــا يجب حساب **x** للماء من المعادلة **(3)** .

التجربـــة رقـــم (٢٩)

تعيين الامتزاز بطريقة الامتزاز الأيزوثرمي

النظريـــــة :

يمكن التعبير عن تغير قدرة المادة على الامتزاز بتغيـــر تركيـــز المـــادة الممتزة بواسطة الامتزاز الأيزوثرمي ، ويعرف ذلـــك أحيانًـــا بـــامتزاز فرنـــدلج الايزوثرمي (**Freundlich adsorption isotherm**) .

$$a = kc^{1/n} \qquad \ldots (1)$$

حيث **a** كتلة المادة الممتزة لكل وحدة كتلية مازة ، **c** التركيز المتزن للمادة الممتزة وكلاً من **n , k** ثوابت .

ويمكن كتابة المعادلة **(1)** كالتالي :

$$\log a = \log k + \frac{1}{n}\log c \qquad \ldots (2)$$

لذا ينتج مـــن رســـم **log a** مقابـــل **log c** خطًـــا مـــستقيمًا ميلـــه **1 / n** وتقاطعه مع المحاور **log k** .

وعند تحديد الامتزاز بطبقـــة أحاديـــة يمكـــن حينهـــا التعبيـــر وبـــشكل جيـــد عـــن ســـلوك النظـــام بـــأيزوثيرم آخـــر يعـــرف بلانجمـــاير أيزوثيـــرم (**Langmuir isotherm**) .

$$a = \frac{k_1 c}{1 + k_2 c} \qquad \ldots (3)$$

حيث k_2 , k_1 ثابتين . يمكن كتابة هذه المعادلة كالتالي :

$$c / a = (k_2 / k_1) c + 1 / k_1 \qquad \ldots (4)$$

ويمكن اختبار الأيزوثيرم برسم **c / a** مقابل **c** .

الأدوات والكيماويات :

(أ) امتزاز الأسيتون بواسطة الفحم : قارورة يود ، فحم ، أسـيتون ، حـامض كبريتيك عياريته **2N** ، هيدروكسيد الصوديوم بعيارية **2N** ، محلـول يـود عياريته **0.1N** ومحلول ثيوكبريتات الصوديوم بعيارية معلومة .

(ب) امتزاز حامض الخليط بواسطة الفحم : حامض خليك نظامي ، هيدروكـسيد الصوديوم عياريته **0.1N** وفحم .

العملـــي :

يمكن تحري امتزاز كل من حامض الخليك والأسيتون .

أولاً – امتزاز الأسيتون بواسطة الفحم :

يحضر محلول مـن الأسـيتون بعياريـة حـوالي **0.2M** وذلـك بخلـط **15** مليليترًا أسيتون مع **11** مليليتر ماء . يخفف **50** مليليترًا من هذا المحلول إلـى **250** مليليترًا بقارورة مدرجة .

ثم يحدد الأسيتون بالطريقة التالية، يوضع **10** مليليتـرات مـن محلـول الأسيتون في قارورة الأيودين ويضاف إليه حـوالي **12** مليليتـرات هيدروكـسيد الصوديوم بعيارية **2N** مع **12** مليليترًا ماء .

ثم يضاف **40** مليليترًا مـن يـود ذي عياريـة **0.1N** تغلـق القـارورة وترج جيدًا وتترك لمدة عشر دقائق . يضاف بعدها إلـى القـارورة حـوالي **12** مليليترًا حامض كبريتيك بعيارية **2N** وكذلك **12** مليليتر ماء ، ثم يعـاير اليـود المتحرر بمحلول كبريتات الصوديوم ذي عيارية **0.1N** ويكافئ مليليترًا واحدًا من **0.1N** أيودين إلى **0.000967** جم أسيتون .

يهز **100** مليليتر أسيتون بعيارية **0.2M** مع **1.00** جم فحم لمدة دقيقتـين . ثم يرشح الخليط بورقة ترشيح جافة، ثم تلقي العشرة مليترات الأولى من الرشـاح

(إذ يمكن حصول امتزاز بها بورقة الترشيح) ثم يحدد الأسيتون الناتج بالرشاحة حجميًا بعد تخفيفه كما ذكر سابقًا .

تعاد التجربة باستخدام تراكيز مختلفة مثـل **0.05 , 0.02 , M0.005** مـن محلول الأسيتون المستحصل بتخفيف مناسب للمحلول الأولى ذي التركيـز **0.2M** ولا تحتاج رشاحات هذه التجربة للتخفيف قبل تحليلها، ويعطي إضافة **20** مليليتـرًا أيودين بعيارية **0.1M** فائضًا مناسبًا لتحديد كمية الأسيتون .

يحسب الأسيتون الممتز **' a '** بفرق التراكيز قبل وبعد التجربة . يرسم **log a** مقابل **log c** ، حيث **c** تركيز الأسيتون الموجود بالرشاحات، ومن الرسم تحـدد قيمة **k** و **n** من تلاقي الخط المستقيم الناتج وميله على التوالي .

ثانيًا – امتزاز حامض الخليك بواسطة الفحم :

يخفف محلول حامض الخليك العياري بعامل مقداره **2 , 4 , 10 , 20** و **50** ليصبح الحجم النهائي **100** مليليتر بكل حالة . يوضع **100** مليليتر مـن حـامض الخليك العياري بإحدى القارورات المخروطية الست ويوضـع بـالخمس الباقيـة المحاليل المخففة والتي يشغل حجم كل منها **100** مليليتر .

توزن نماذج (حـوالي **3** جـم) مـن الفحـم المنـشط وتوضـع بكـل قارورة ثم تمزج المحاليل بفترات متواترة أمدها **15** دقيقـة . ترشـح محتويـات كل قارورة بورقة ترشيح جافـة تلقـى **10** مليليتـرات مـن الرشـاح البدائيـة للأسباب الأنفة الذكر .

يسحح حجم معلـوم مـن الرشـاح بواسـطة هيدروكـسيد الـصوديوم ذي عيارية **0.1N** وكأحجام مناسبة من الرشاح هـي **2** مليليتـر مـن المحلـول الأكثر تركيزًا ويليه علـى التـوالي **5 , 10 , 25 , 50** مليليتـرًا مـن المحاليـل الباقية الأكثر تخفيفًا .

من المهم أن تكون الأزمنة متساوية ولكل الحالات بين إضافة الفحم وأجزاء الترشيح وكذلك المدة الصغرى لحصول الاتزان ، هي **15** دقيقة ويفضل أن تكـــون **30** دقيقة أو ساعة .

تحسب كمية حامض الخليك الممتزة لكل جرام من المادة المـــارة (الفحـــم المنشط) إذ تختبر طريقتان فرينـــدليخ ولانجمـــاير **Langmuir , Freundick** برسم **log a** مقابل **log c** , **c / a** مقابل **c** على التوالي .

التجربـــة رقـــم (٣٠)

تعيين تغير التوصيل الكهربائي مع التركيز للإلكتروليتات القوية والضعيفة

النظريـــــة :

يعرف التوصيل النوعي **K** لأي موصل كهربائي بمقلوب المقاومة النوعية لانتقال التيار الكهربائي ، أي :

$$K = \frac{1}{aR}\ \Omega^{-1}Cm^{-1}$$

حيث **R** المقاومة ، **1** الطول (رسم) . **a** مساحة مقطع الناقل (سم^{2}) . نحصل على التوصيل المكافئ ، **A** من ضرب التوصيل النوعي بحجـــم المحلـــول (سم^{1}) والحاوي على واحد جم بين الإلكتروليت كما يلي :

$$A = K\,v\Omega^{-1}Cm^{-2}\ eqt.^{-1} \qquad \ldots (1)$$

حيث **eqt.** مكافئ . فإذا كانت **c** تركيز المحلـــول بالجرامـــات المكافئـــة في الليتر، فإن **v** تساوي **1000 c** ، وبإهمال الفـــرق بـــين المليليتـــر والـــسنتيمتر المكعب ، عندها :

$$A = K1000\,c\ \Omega^{-1}\ \ Cm^{-2}\ \ eqt.^{-1} \qquad \ldots (2)$$

لاحظ بأن المكافئ كميـــة مـــن المـــادة مرافقـــة بانتقـــال فـــرداي واحـــد من الكهرباء فإذا حمل جزيء واحد **n** فرداي مـــن الكهربـــاء فهنـــاك **n** مكـــافئ بالجزيء الواحد . فقط بحال ترافق جزيء واحد بانتقال فرداي واحد فإن الجزيء والمكافئ متماثلان .

ويتغيـــر كـــل مـــن التوصـــيل النـــوعي (**Specific Conductance**) والمواصلة المكافئة (**equivalent Condustance**) للمحلول بتغير تركـــيزه . إذ

تزداد المواصلة النوعية بزيادة تركيز المحلول . وتزداد المواصلة المكافئة بزيـــادة تخفيف المحلول لنحصل على قيمة حدية **A** . عند التخفيف اللانهـــائي أي عنـــدما يكون التركيز يساوي صفرًا .

ولا تساوي قيمة المكافئ الإلكتروليت بتركيز الـــصفر نظيرتهـــا للمـــذيب النقي . بينما المواصلة المكافئة للمحلول تكون عندما تصبح المسافة لانهائية بـــين أيونات الإلكتروليت ؛ لذا فهي حرة من التجاذب البينـــي . ونجـــد أنـــه بالنـــسبة لإكتروليتات خاصة، اقترح (**Kohlraush**) علاقة تجريبية كالتالي :

$$A = A_O - b\sqrt{C}$$

حيث **b** ثابت . وتعرف هذه الإلكتروليتات بالإلكتروليتات القوية إذ يعطـــي رسم **A** مقابل $\sqrt{b}$ خطًا مستقيمًا لتراكيز حتى **0.01N** . والمعادلة صحيحة لحدود بعض بالمائة، وعلى أي حال فهي صحيحة لتراكيز حتى **0.1N** من الإلكتروليتات أحادية التكافؤ منفردة .

ولمحاليل مخففة من الإلكتروليتات أخرى كثيرة . كحامض الخليك لا تعطي شكلاً بيانيًا ذا خط مستقيم . إذ تعرف هذه بالإلكتروليتات الضعيفة وتـــزداد قيمـــة التوصيل المكافئ بسرعة عندما تقترب قيمة $\sqrt{c}$ من الصفر . ولا يمكـــن عنـــدها استكمال الشكل لإيجاد قيمة **A** .

الأدوات والكيماويات :

قنطـــرة دوران (**Doran**) للتوصـــيل الكهربـــائي . خليـــة للتوصـــيل الكهربائي حيث يكون ثابت الخلية حوالي **0.36** . ثرموســـتات وأيـــضاً **0.1N** أو **0.01N** محلول كلوريد البوتاسيوم ، **0.1N** محلول كلوريـــد الـــصوديوم، **0.1N** حامض الخليك وماء موصل لكهرباء .

ونلاحظ أنه يجب قياس القدرة على التوصيل الكهربائي للمـــاء الموصـــل بشكل منفصل وطرح القيمة من قدرة المحاليل على التوصيل الكهربائي .

ويجب تنظيف خلايا التوصيل الكهربائي جيدًا ثم إمرار بخـــار بهـــا قبـــل الاستعمال ويجب استعمالها بحرص لسهولة تهشمها وارتفاع ثمنها . كما يـــستلزم طلاء الأقطاب بطبقة رقيقة من البلاتين الأسود وعدم لمسها ثم تغمس بالخلايا ولا تحرك أثناء التجربة . وبحال عدم استعمال الأقطاب فتوضع بالماء المقطر .

وتحضر محاليل التوصيل وتخفف وزنيًا . وعند تعذر اتباع هذه الطريقـــة بدقة فيجب أداء تخفيف المحاليل بحرص شديد . ويمكـــن اســـتخدام **0.1** أو **0.01** محلول جرامي لِتْرِيّ من كلوريد البوتاسيوم لمعايرة خلايا التوصيل الكهربائي . إذ يحضر المحلول الجرامي اللتري بإذابة جرام واحد مكافئ من الإلكتروليـــت فـــي **1000** جرام من الماء .

يمكن أيضًا تحضير محلول مناسب للمعايرة بإذابة وزن معلوم من كلوريد البوتاسيوم في ماء التوصيل داخل قارورة مدرجة وضبط الحجم عند درجة الحرارة يمكن **25**°م يكن عندها حساب الموصلية الكهربائية من معادلـــة شـــد لومـــسكي . التجريبية التالية :

$$A = 149.82 - 93.85\sqrt{(c)} + 97.9c\,(1 - 0.2274\sqrt{(c)})$$

حيث **e** . التركيز الجرامي المكافئ باللتر .

ويختلف المحلول الجرامي الليتري قليلاً عن المحلول العياري . وفيما يلي التوصيل النوعي لكلوريد البوتاسيوم مقدرة بـــ أوم $^{-1}$ سم$^{-1}$.

درجة الحرارة	0.1 محلول جرامي لتـري	0.1N	٠,٠١ محلول جرامي لتـري	0.01N
18 م	0.011167	0.01120	0.0012205	0.001224
25 م	0.012856	0.01289	0.0014088	0.001412

وعادة لا يستعمل ماء الحنفية بقياســـات التوصـــيل الكهربـــائي ولأغلـــب الأغراض، عدًا التي تستلزم دقة فائقة ، يمكن اعتبار الماء ذي المواصلة النوعيـــة

10^{-5} أوم $^{-1}$ سم$^{-1}$ نقيًا . وكطريقة مناسبة لتحضير " ماء الموصلية " تكون بـــإمرار الماء المقطر في عمود يحتوي على مخلوط مـــن راتنجـــات التبـــادل الأيـــوني . ويمكن الحصول على ماء للموصلية خالٍ من المواد العضوية باســـتخدام أجهـــزة تقطير خاصة .

العملـــــــي :

يضاف حجم معلوم من محلول كلوريد البوتاسيوم النظـــامي إلـــى خليـــة التوصيل بواسطة ماصة ، تغسل الأقطاب بالماء المقطر، تجفف بأوراق ترشـــيح، تغمس بمحلول كلوريد البوتاسيوم، ثم توضع بخلية التوصيل . إذ يجب أن تكـــون الأقطاب بعمق لا يقل عن **1** سم من سطح المحلول .

تثبت الخلية في الثرموستات عند درجة الحـــرارة **25**°م . وتتـــرك لمـــدة لا تقل عن **10** دقائق للتأكد من وصول النظام إلى الاتـــزان الحـــراري . تـــربط بعدها الخلية بقنطرة التوصيل وتقاس مقامـــة المحلـــول ويعطـــي ثابـــت الخليـــة بالمعادلة التالية : $C = R^K$

حيث **R** المقاومة و **K** التوصيل النوعي لمحلول كلوريد البوتاسيوم .

تعاد التجربة مع **0.1N** من محلول كلوريد الـــصوديوم باســـتخدام كميـــة المحلول نفسه في خلية التوصيل . يخفف المحلول للضعفين وتقاس مقاومة المحلول الممدد . تعاد هذه الطريقة لسبعة أضعاف من التخفيـــف، وبكـــل حالـــة تحـــسب المواصلة النوعية من المعادلة . $K = C / R$

حيث **R** مقاومة محلول كلوريد الصوديوم .

ويحسب التوصيل المكافئ من المعادلة (**2**) ترسم القيم المحسوبة للتوصيل المكافئ مقابل $\sqrt{c}$ يحدد ميل الشكل الناتج .

وتعاد التجربة مع **0.1N** من حامض الخليك ، ويرسم شكل بياني للتوصيل المكافئ مقابل $\sqrt{c}$. يقارن ميل هذا الشكل مع الموجود لكوريد الصوديوم .

التجربــة رقــم (٣١)

تعيين التوصيل الكهربائي في معايرة خليط حمضي

النظريــــة :

بإضافة محلول قاعدي قوي إلى محلول حامضي قوي، تــنخفض حينهــا الموصلية الكهربائية نتيجة إحلال أيونات الهيدروجين السريعة الحركة محل أيونات المعدن الفاعلية والأبطأ حركة .

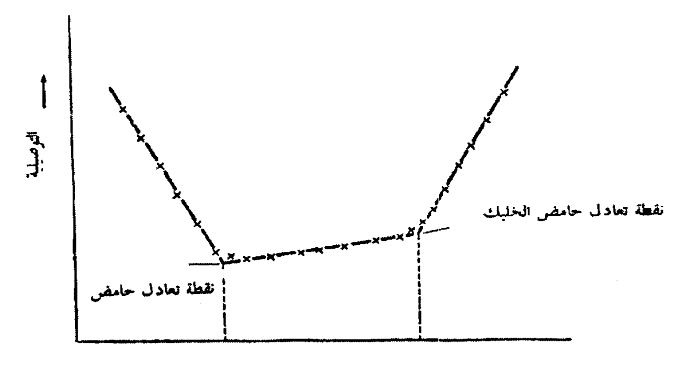
بعدها تزداد التوصيل الكهربائي بزيادة أيونات الهيدروكــسيد عنــد إتمــام المعايرة لذا يرسم مقابل حجم محلول القاعدة المضاف، فــستعطي نقطــة انتهــاء المعايرة بانعطاف حاد بالشكل البياني .

وعند إضافة قاعدة قوية إلى حامض ضعيف، يــزداد التوصــيل تــدريجيًا في البدء، كأن يتفكك بشكل واهن إلكتروليت ضــعيف ويتحــول إلــى أملاحــه . يتبع ذلك زيادة سريعة وكبيرة بالتوصــيل عنــد نقطــة التعــادل نتيجــة فــائض أيونات الهيدروكسيل الموجودة .

إذا تمت معايرة خليط من حامض قوى وحامض ضعيف بقاعــدة قويمــة نلاحظ في البدء تناقص الموصلية تتبعها زيادة ثم زيادة سريعة معطية نقطتي تعادل كما بالشكل التالي :

الأدوات والكيماويات :

قنطـــرة دوران للموصــــلية (**Doran Conductivity Bridge**) خلية للموصــــلية مــن النــوع الــذي يغمــس بــالمحلول ، خلــيط مــن **0.1M** حــامض الهيــدروكلوريك و **0.1M** حــامض الخليــك، ومحلــول مــن **0.1M** هيدروكسيد الصوديوم .



مليليتر من هيدروكسيد الصوديوم

تغير التوصيلة مع حجم هيدروكسيد الصوديوم المضاف

العملـــــي :

ينظف وعاء الخلية ويجفف، تشطف الأقطاب بالماء المقطر ثــم بــالخليط الحامضي، ويكتمل التحضير بإزالة الحامض الفائض بــورق الترشــيح، تغمــس الأقطاب بكوب حاو على **50** مليليترًا من الخليط الحامضي ثــم توصــل بقنطــرة الموصلية . ثم تقاس موصلية المحلول .

بعدها يصب **0.1N** هيدروكسيد الصوديوم إلى المحلول الحامضي وتقــاس موصلية المحلول بعد إضافة **12, 16, 20, 29, 33, 37, 41, 45, 54, 85, 62, 66** **4 ,8** و **70** مليليترًا من هيدروكسيد الصوديوم . قبل قياس الموصلية لكل إضـــافة يستلزم خلط المحلول جيدًا .

ويحدد الحجم الكلي للحامض والقاعدة . تعين **V** قيمة التوصيل، يرسم شكل بياني من **K** مقابل قراءات السحاحة إذ ترسم ثلاثة خطوط مستقيمة مارة بالنقــاط للحصول على نقطتي التعادل .

التجربـــة رقـــم (٣٢)

تعيين قابلية الذوبان بمقياس الموصلية

النظريـــــة :

يمكن لمحلول مشبع بسطح قليل الذوبان ككبريتـــات الرصـــاص، يكـــون المحلـــول مخففًـــا بحيـــث يمكـــن الافتـــراض بمـــساواة مواصـــلته المكافئـــة **(equivalent Condcutance)** التوصيل المكافئ لمحلول لانهـــائي التخفيـــف .
يمكن الحصول علـــى قيمـــة التوصـــيل النـــوعي **(Specific Conductivity)** لكبريتات الرصاص بتحديد الموصلية النوعية لمحلولها المـــشبع مطروحـــة منهـــا الموصلية النوعية للمذيب .

$$K\ solution - K\ solrnt = K\ pbSO_4$$

وتعطي التوصيل المكافئ لكبريتات الرصاص كالتالي :

$$K\ pbSO_4 = K\ pbSO_4{}^{V} = \frac{K\ pbSO_4}{C}$$

حيث **v** الحجم بالمليلترات والحاوي على مكافئ واحد مـــن المـــذاب و **c** تركيز المحلول بالجرامات المكافئة من المذاب لكل مليليتر واحد .

بافتراض التوصيل المكافئ للمحلول المشبع مساويًا وبشكل تقريبي التوصيل المكافئ بحالة التخفيف اللانهائي . يمكننا عندها كتابة ما يلي :

$$\lambda pb^{2+} + \lambda SO_4^{-2} = \frac{K\ pbSO_4}{c}$$

أو :

$$c = \frac{k\ pbSO_4}{\lambda pb^{2+} + \lambda SO_4^{-2}}$$

حيث λpb^{2+} , λSO_4^{-2} الموصلية الأيونية عند التركيز اللانهائي لكل مـــن أيونات الرصاص والكبريتات على التوالي .

الأدوات والكيماويات :

قنطرة كامبرج للموصلية (**Cambridge Conductivity**) خلية للتوصيل الكهربائي، خلاط، ماء للموصلية وكبريتات الرصاص .

العملـــــي :

تشطف خلية الموصلية جيدًا بماء التوصيل ثم تملأ من هذا الماء مع التأكد بعدم وجود فقاعات هوائية ملتصقة بسطح الأقطاب . تقاس بعدها موصلية الماء . تشطف الخلية، وتملأ ثانية بماء الموصلية وتقاس مرة أخرى موصلية للماء .

تعاد هذه العملية إلى أن يستحصل على نتائج متطابقة . ويجب أن تتم كل القياسات السابقة عند درجة الحرارة **25**°م . ويؤخذ نموذج من كبريتات الرصاص ويرج عدة مرات بماء الموصلية لإزالة أي شوائب ذائبة . يعلق نموذج كبريتات الرصاص المغسول بقارورة قد غسلت سابقًا بماء الموصلية وملأت به . تسخن القارورة إلى درجة الحرارة **30 – 35**°م ، ثم توضع بثرموستات عند درجة الحرارة **25**°م وتخلط بقوة إلى أن يتم الاتزان أي يشبع ماء الموصلية بكبريتات الرصاص الذائبة .

تحدد المواصلة النوعية لهذا المحلول بقياسات متتالية وباستعمال نماذج جديدة بكل قياس إلى أن نحصل على نتائج متطابقة ويجب إدخال النماذج من كبريتات الرصاص مغلقة بمرشح من الزجاج الصوفي لمنع دخول الجزيئات الصلبة إلى خلية الموصلية .

وبإعطاء الموصليات الأيونية المكافئة التالية عند التخفيف اللانهائي يمكننا حساب قابلية ذوبان كبريتات الرصاص عند درجة الحرارة **25**°م مقدرة بالجرام لكل **100** جرام من الماء .

Pb^{2+}	$72.0\ \Omega^{-1}$	Cm^2	$eqt.^{-1}$
SO_4^{2-}	$79.0\ \Omega^{-1}$	Cm^2	$eqt.^{-1}$

التجربـــة رقـــم (٣٣)

تعيين أعداد النقل الأيوني بطريقة هتروف

النظريـــــة :

تشترك كل الأيونات بنقل التيار الكهربائي بعملية التحليل الكهربائي والجزء المنقول من التيار الكلي بواسطة أيون مفرد يعرف بعدد النقل لذلك الأيـون . لـذا فمجموع أعداد النقل لكل أيونات المحلول يساوي واحدًا .

يتنقل التيار الكهربائي بفضل هجرة الأيونات بـين الأقطـاب وإذا حـدد المكافئ لأيون منفرد قد تنقل بين الأقطاب أثناء عملية التحلل الكهربائي ويتم التعبير عن ذلك بجزء من الكمية الكلية للكهرباء المنتقلة فالعدد الناتج هو عدد النقل لـذلك الأيون . وهذه هي أساس طريقة هتروف بتحديد أعداد النقل .

وبهذه التجربة سيتم تحلل كهربائي إلى **0.05M** من كبريتات النحاس بـين أقطاب نحاسية . وسيتم إيجاد الكمية الكلية للكهرباء المنقلة أثناء عملية التحلل مـن زيادة كمية النحاس في المحلول حول القطب الأنودي لخلية هتروف مـن تحليـل الأنوليت (السائل المجاور للأنود) عند نهاية التحلل الكهربائي .

ومن معرفة كمية الكهرباء الكلية المنتقلة وزيادة عدد أيونات النحاس فـي الأنوليت، يمكن عندها حساب كمية النحاس المنتقلة ومنها عدد النقل الأيوني .

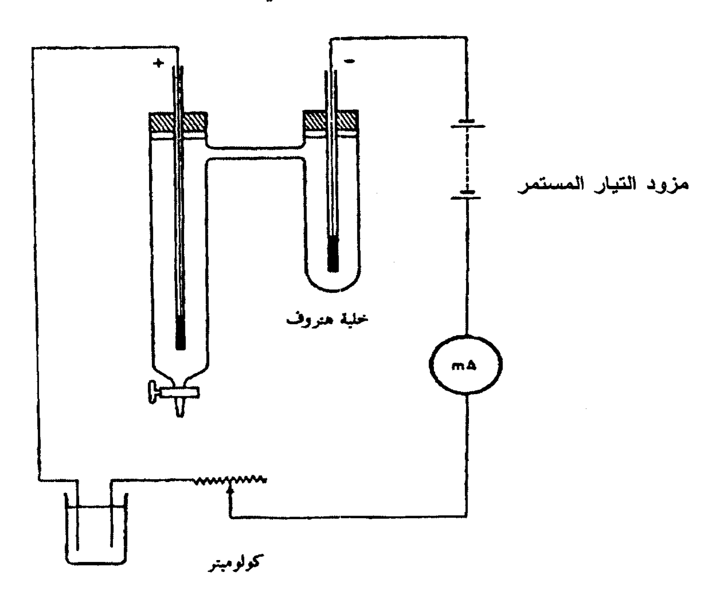
الأدوات والكيماويات :

خلية هتروف، فولتميتر نحاسي (**Copper Coulometer**) مزود بالتيار المستمر أي حوالي **60** فولت ، ميلي أميتر، مقاومة متغير **0.05M** محلول كبريتات النحاس وكذلك **0.1N** محلول ثيوكبريتات الصوديوم وأيوديد البوتاسيوم ومحلـول من كبريتات النحاس لاستعمالها في الفولتميتر النحاسي .

العملـــــي :

يضاف حوالي **20** مليليترًا من **0.05M** محلول كبريتات النحاس في كـــأس موزون ثم يوزن الكأس مع محتوياته ثانية . أما محتويات المحلول مـــن النحـــاس فتحدد بواسطة أيوديد البوتاسيوم ومحلول **0.1N** محلول ثيو كبريتات الـــصوديوم . ويعبر عن النتيجة بالمكافئ النحاسي لكل جرام مذيب .

ينظف كاثود الفولتيميتر النحاسي بالماء والكحول، ثم يجفف بفرن ويوزن، يدخل الكاثود إلى الفولتيميتر ويملأ الوعاء بالمحلول المزود تملأ . خلية هتـــروف بمحلول **0.05M** كبريتات النحاس بعد شطفها بالمحلول نفسه . وتـــدخل الأقطـــاب النحاسية وتكون الدائرة كما بالشكل التالي :



خلية هتروف والدائرة الكهربائية

يفتح التيار المستمر ويضبط التيار لحوالي **10** مليلي أمبير . يترك التحليل الكهربائي لمدة ساعتين ونصف . وبعد انتهاء التحلل يسكب حوالي ثلثي الأنوليت بكأس موزونة ثم يحدد محتويات المحلول من النحاس . ويعبر عن النتيجة بـ x جرام في الماء محتوية على y مكافئ من النحاس، حيث x وزن الماء في نموذج الأنوليت المعاير .

تجمع هذه النتيجة مع التحليل السابق وتحسب الزيادة في الأرقام المكافئة من النحاس في x جرام ماء . ويسحب الكاثود من الفولتميتر، يغسل بالماء المقطر والكحول ثم يجفف ويوزن كالسابق .

ونفرض زيادة وزن الكاثود الفولتميتر a مكافئ من النحاس، وهذه هي كمية النحاس التي قد ذابت في القطب الأنودي بخلية هتروف معطية ارتفاعًا بزيادة كمية النحاس بالمحلول، بعد هذا ينتقل النحاس بتأثير المجال الكهربي؛ لذا فالزيادة المنظورة بكمية النحاس في الأنوليت ستكون أقل من a مكافئ .

ولو فرضنا أن زيادة النحاس المنظورة بالأنوليت b مكافئ، لذا كمية النحاس المنتقلة هي $(a - b)$ مكافئ، والآن ستتناسب $(a - b)$ مع كمية التيار المحمول بأيونات النحاس بينما تتناسب a مع الكمية الكلية للتيار المار . لذا يعطي عدد النقل (**Transport Number**) لأيون النحاس $n_{Cu^{+2}}$ بما يلي :

$$n_{Cu^{+2}} = \frac{a - b}{a}$$

وحيث إن : $n_{Cu^{+2}} + n_{SO_4^{-2}} = 1$

تجرى الملاحظات على قيمة النتيجة بضوء الأخطاء التجريبية الحاصلة .

التجربة رقم (٣٤)

تعيين ثابت التفكك لحامض ضعيف

وذلك بطريقة e.m.f التقريبية

النظرية :

يمكن تحديد ثابت التفكك لحامض ضعيف وبدقة من قياسات القوة الدافعة الكهربائية **e.m.f** باستخدام خلية بدون اتصال بالسائل . أما طريقة قياس فرق الجهد والمستلزمة لخلية ذات اتصال بالسائل فتعطي نتيجة تقريبية، ولكنها أكثر استخدامًا، إذ إنها طريقة سريعة ومناسبة .

وتتضمن الطريقة معايرة حامض ضعيف بقاعدة قوية، وتتبع تغير الدالة الحامضية **pH** أثناء المعايرة بملاحظة جهد القطب الزجاجي .

ولنفرض أن لدينا محلولاً من **a** مول من حامض ضعيف أحادي القاعدية **HA** مضافًا إليه **b** مول من قاعدة أحادية الحامضية **MOH** ، بحيث إن **b** أقل من **a** يمكن التعبير عن تفاعل القاعدة بالحامض كالتالي :

$$HA + M^+ + OH^- \rightarrow M^+ + A^- + H_2O$$

وسوف يتحلل بعض الحامض المتبقي :

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O + A^-$$

كما سيحصل تميؤ ببعض الملح :

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

لذا سيحوي المحلول جزيئات من الحامض **HA** غير منحلة ، وكل من الأيونات التالية : M^+ , A^- , OH^- , H^+

وحيث إن المحلول متعادل كهربائي فمجموع الشحنات الموجبة تساوي مجموع الشحنات السالبة، وبالإشارة لعدد جزيئات كل

أيـــــون موجـــــود بــــالمحلول بـــــ n يرافقـــه دليلـــه المناســـب ،

يكون : $n_{M^+} + n_{H^+} = n_{A^-} + n_{OH^-}$

ويجب أن يساوي عدد جزيئات أيونات M^+ إلى عـدد جزيئـات القاعـدة المضافة ، لذا : $b + n_{H^+} = n_{a^-} + n_{OH^-}$

ويجب أن تكون أيونات A^- الموجودة بالمحلول قد أتـت مـن الحـامض الموجود أصلا، لذا : $a = n_{HA} + n_{A^-}$

حيث n_{HA} عدد جزيئات الحامض غير المتفكك الموجودة فـي الخلـيط .

ويعطي ثابت التحلل للحامض بما يلي :

$$Ka = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = a_{H^+} \quad \frac{m_{A^-}}{m_{HA}} \quad \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \qquad \ldots (3)$$

لنفرض الآن وزن المذيب في المحلول w كيلو جرام ، عندها :

$n_{BA} = w_{HA} , n_{A^-} = wm_A$

وبضرب بسط ومقام المعادلة (3) في w يعطي :

$$Ka = a_{H^+} \cdot \frac{wm_{A^-}}{wm_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} = a_{H^+} \cdot \frac{n_{A^-}}{n_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \qquad \ldots (4)$$

من المعادلة (1) : $n_{A^-} = b + n_{H^+} - n_{OH^-}$

ومن المعادلة (2) : $n_{HA} = a - n_{A^-} = a - b - (n_{B^+} - n_{OH^-})$

بالتعويض بالمعادلة (4) :

$$Ka = a_{H^+} \cdot \frac{b + n_{H^+} - n_{OH^-}}{a - b - (n_{H^+} - n_{OH^-})} - \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

أو :

$$a_{H^+} = Ka \cdot \frac{a - b - (n_{H^+} - n_{OH^-}}{a_{HA}} - \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} \qquad \ldots (5) \ldots$$

وبتــذكر أن $n_{OH^-} = w \ m_{OH^-} \cdot n_{H^+} = w \ m_{H^+}$ يمكــن كتابــة المعادلة (5) كالتالي :

$$a_{H}^{+} = Ka . \frac{a - b - w (m_{H}^{+} - m_{OH}^{-})}{b + w (w_{H}^{+} - m_{OH}^{-})} . \frac{\gamma_{BA}}{A^{-}} \quad ... (6)$$

وحيث إن الحاصل الأيوني للمـــاء يـــساوي 10^{-14} = $m_{H}^{+} . m_{OH}^{-}$ فـــإذا تراوحت قيمة m_{H}^{+} بين 10^{-14} . 10^{-10} يمكننا إهمال ($m_{H}^{+} - m_{OH}^{-}$) لصغر قيمتها وتختزل المعادلة (6) إلى :

$$a_{H}^{+} = Ka. \frac{a - b}{a} . \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A}^{-}}$$

أو ، أخذ القيمة اللوغاريتمية :

$$pH = pKa + \log \frac{a}{a - b} + \log . \frac{\gamma_{A}^{-}}{\gamma_{HA}}$$

وإذا كان المحلول مخففاً بشكل كاف يمكن عندها حذف معامل النشاطية :

$$pH = pKa + \log \frac{a}{a - b}$$

وعند نقطة منتصف التعادل حيث $b = a/2$.

$$pH = pKa \quad ... (7)$$

ويمكن تحديد نقطة انتــصاف التعـــادل مـــن ميـــل الرســـم pH مقابـــل v حجم القاعدة المـــضافة بـــالمليليتر، وبـــشكل أكثـــر دقـــة مـــن ميـــل الرســـم ... $\Delta pH / \Delta v$ مقابل v بالمليليتر .

كمـــا يجـــب رســـم كـــلا الـــشكلين . يـــشير الأول إلـــى مجـــال التعادل ويعطي قيمة الدالـــة الحامـــضية pH عنـــد نقطـــة انتـــصاف التعـــادل . فإن الشكل التفاضلي الثاني يعطي نقطة التعادي بشكل قمة .

الأدوات والكيماويات :

مقياس للدالـــة الحامـــضية pH meter قطـــب زجـــاجي ، قطـــب مـــن كلوريد الزئبـــق (قطـــب كالوميـــل) ، ســـحاحة ، كـــأس ، 0.1N هيدروكـــسيد الصوديوم و M / 64 من حامض البنزويك .

العملـــــي :

تقرأ تعليمات مقياس الدالة الحامضية قبل البدء بالتجربة . ثم يعاير مقياس الدالة الحامضية باستعمال محلولين ذوى دالة حامضية معلومة .

تشطف الأقطـــاب بالمـــاء المقطـــر . ويـــضاف بالكـــأس 50 مليليتـــرًا مـــن محلـــول الحـــامض الـــضعيف . تغمـــس الأقطـــاب بـــالمحلول . يوضـــع المحلول القاعدي النظامي بالـــسحاحة . تـــضاف القاعـــدة مـــن الـــسحاحة إلـــى الحامض بكميات قليلة ، ويضبط حجم القاعدة من حين لآخر لتعطـــي نقاطًـــا ذات أبعاد مقبولة على منحنى المعايرة .

حيث المجالات الحرجة هي إتمام المعايرة وانتصافها . علمًا بـــأن خطـــأ بسيطًا بقياسات الدالة الحامضية يعطي خطًا الدالة كبيرًا بقيمـــة ثابـــت التحلـــل . كما يجب إبعاد فوهة السحاحة عن الكأس أثناء قيـــاس الدالـــة الحامـــضية وذلـــك بعد كل إضافة قاعدة .

يخلط المحلول جيدًا بعد كل إضافة قاعدة ويترك لمدة حوالي دقيقة واحـــدة قبل قراءة قيمة الدالة الحامضية . تستمر المعـــايرة إلـــى أن تثبـــت قيمـــة الدالـــة الحامضية تقريبًا إزاء إضافة كميات أخرى عن القاعدة .

من البيانات المستحصلة ، يرسم كل من $pH_{(a)}$ مقابل مليليتر من القاعـــدة المضافة و $\Delta pH / \Delta v$ (b) مقابل m مليليتر من القاعدة المضافة . مـــن الـــشكل البياني (b) تحدد عدد المليليترات من القاعدة واللازمة للمعايرة . وتقرأ قيمة الدالة الحامضية عند نقطة انتصاف المعايرة من الشكل البياني (a) . وتعطي قيمة pKa بواسطة المعادلة (3) .

التجربـــة رقـــم (٣٥)

تعيين ثابت التفكــك لحامــض ضعيــف

وذلك بطريقة قياس التوصيل

النظريــــــة :

حسب ما يسمى بقانون التخفيف لأوستوالد **Ostwald dilution law** لأجل الكتروليت ثنائي ضعيف . مثلاً الحامض الضعيف **HA** . وهو كما يلي :

$$K_C = \frac{\alpha^2 .c}{(1-\alpha)}$$

حيث α درجة التفكك ، c التركيز ، و K_c ثابت يسمى أحياناً بثابت التحلل التقليدي . وحسب نظرية التحلل لأرهينوس ، تعطي درجة التفكك بنسبة التوصــيل المكافئ إلى التوصيل عند التخفيف اللانهائي . $\alpha = \Lambda / \Lambda_o$

لذا يعطي التعويض عن α بمعادلة ثابت التحلل .

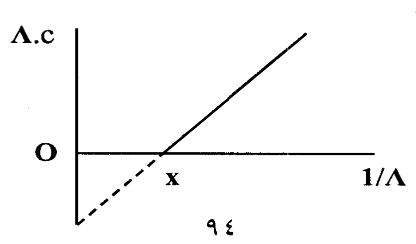
$$K_C = \frac{\Lambda^2 .c}{\Lambda_O (\Lambda_O - \Lambda)} \quad , \quad \frac{\Lambda}{\Lambda_O^2} K_C = \frac{(1-\Lambda/\Lambda_O)}{\Lambda_O}$$

$$\Lambda . c = K_C = \left(\frac{\Lambda_O^2}{\Lambda} - \Lambda_O \right) \quad \ldots (1)$$

ويعطي رسم $\Lambda . c$ مقابل $1 / \Lambda$ خطاً مستقيماً كما هو مبين بالشكل التالي .

وعند $1 / 0$ فإن $OX = 1/ \Lambda_o$ أي $\Lambda_o = 1 / (OX)$ وعند $1/ \Lambda = o$ فإن :

$OY = - K_c . \Lambda_o$ لذا .



$$(OX)(OY) = -K_cY \quad ... (2)$$

حيث K ثابت التفكك التقليدي .

الأدوات والكيماويات :

قنطـــرة دوران للموصـــلية Doran Conductance bridge خليـــة للموصلية مناسبة لإكتروليت ضعيف، ماصة بسعة 25 مليليترًا ، قـــارورة مـــدرج بسعة 50 مليليترًا ماء توصيل (Conductivity Water) 0.01 مـــن محلـــول كلوريد البوتاســيوم الجرامـــي الليتـــري 0.4×10^{-3} M مـــن 2 : 4 : 6 ثلاثـــي مثيل حامض البنزويك .

العملـــــي :

تشطف خلية التوصيل ثلاث مرات بمحلول كلوريد البوتاسيوم . يحدد ثابت الخلية . تفرغ الخلية . تشطف بماء التوصيل ثم تشطف ثلاث مـــرات بـــالمحلول الحامضي . يوضع بخلية التوصيل كمية مقاسة من المحلول الحامـــضي ، وذلـــك بشكل كاف يغمس الأقطاب بما لا يقل عن 1 سم عن سطح المحلول .

وتحضر محاليل 2 : 4 : 6 من ثلاثي ميثيل حامض البنزويك :

$$(0.2 \times 10^{-3}\ M \ .\ 0.25 \times 10^{-3}\ M \ .\ 0.3 \times 10^{-3}\ M \ .\ 0.35 \times 10^{-3}\ M)$$

وذلك بالتخفيف بواسطة ماء التوصيل مع تحديد الموصلية عند كل تخفيف .

يحضر الشكل البياني A_c مقابل 1/A (انظر الشكل السابق) وتحسب قيمة ثابـــت التفكك التقليدية K_c بواسطة المعادلة (2) .

التجربـــة رقـــم (٣٦)

تعيين ثابت التميؤ بطريقة قياس الموصلية

النظريـــــة :

عند إذابة ملح ناتج عن حامض قوي وقاعدة ضعيفة مثل كلوريد الأنيلـــين في الماء سيحدث تميؤ، عندها تتداخل أيونات الملح الموجبة (كاتيون) في المذيب لتكون القاعدة المقترنة بالملح والحامض المقترن بالمذيب هي :

$$\underset{1-\alpha}{C_6H_5NH_3^{5}} + \underset{\alpha}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\alpha}{C_6H_5NH_2} + H_3O^{+}$$

فـــإذا تميـــأ جـــزء مـــن الملـــح مقـــداره α يعطـــي عنـــدها ثابـــت التميؤ **hydrolysis Constant** .

$$K_b = \frac{\alpha_2}{(1-\alpha)v} \qquad \dots(1)$$

حيث v الحجم مقدارًا باللبترات والحاوي على جزيء واحد من الملح .

أما موصلية المحلول الملحي الذي يتم به التميؤ فهي متكونة جزئيًـــا مـــن موصلية أيونات الملح وجزئيًا من موصلية الأيونات الناتجة عن التميؤ فإذا كانت α درجة التميؤ و Λ_V الموصلية المكافئة للمحلول عند التخفيف v عندها :

$$\Lambda = (1-\alpha)\Lambda_v + \alpha\Lambda' \qquad \dots(2)$$

حيـــث Λ_v الموصـــلية المكافئـــة لمحلـــول ملـــح غيـــر متميـــئ عنـــد التخفيف v و Λ_v' الموصلية المكافئة لحامض الهيدروكلوريك عند التخفيف.

يمثل الحد الأول بالجانب الأيمن للمعادلة (2) موصلية الأيونـــات غيـــر المتميأة والحد الثاني موصلية حامض الهيدروكلوريك الناتج بالتميؤ . يمكن إهمـــال موصلية الأنيلين الحر بترتيب المعادلة (2) .

$$\alpha = \frac{\Lambda_v{}' \quad \Lambda_v}{\Lambda_v{}' - \Lambda_v} \qquad \ldots (3)$$

الأدوات والكيماويات :

قنطرة كامبرج للموصلية (**Cambridge Conductivity bridge**) خلية موصلية ، أنيلين وكلوريد الأنيلين .

العملـــــي :

يحضر **N / 32** من محلول كلوريد الأنيلين في الماء . يوضع **20** مليليتـــرًا من هذا المحلول في خلية الموصلية وتحدد موصليته عند درجة الحـــرارة **25**°م . ويخفف المحلول إلى **N / 64** و **N / 128** وتحدد الموصلية عند كل تخفيف .

ويحضر **N / 32** من محلول كلوريد الأنيلين في **N / 32** من الأنيلين وتحدد موصليته عند درجة الحرارة **25**°م . ثم يخفف هذا المحلول بمحلول **N / 32** مـــن الأنيلين ليصبح لدينا **N / 64** و **N / 128** من محاليل كلوريد الأنيلين . ثـــم تحـــدد موصلية هذه المحاليل . يحدد ثابت خلية الموصلية المستخدمة في هذه التجربة .

وبإعطاء البيانات التالية واستخدام النتائج المستحصلة بحساب : **(a)** درجة التميؤ عند كل تركيز ، **(b)** ثابت التميؤ لكلوريد الأنيلين ، **(c)** ثابـــت التحلـــل للأنيلين Λ_v لحامض الهيدروكلوريك عند درجة الحرارة **25**°م .

N / 32	**393 Ω^{-1} Cm^{-2} eqt.$^{-1}$**
N / 64	**399 Ω^{-1} Cm^{-2} eqt.$^{-1}$**
N / 128	**401 Ω^{-1} Cm^{-2} eqt.$^{-1}$**

K_w للماء عند درجة الحرارة **25**°م = **1.01×10^{-14} (** ^{2}جم أيوني **)** $^{-2}$ليتر .

التجربـــة رقـــم (٣٧)

تعيين جهد القطب القياسي للزنك والنحاس

النظريــــــة :

تتألف الخلية الجلفانية من قطبين متصلين على التوالي . ونظريًا يمكن أي تفاعل متضمن على انتقال بالإلكترونات أي يكون قطبًــا أي ، نظــام مختــزل – مؤكسد ولتحقيق ذلك عمليًا يستلزم كون القطب عكسي **reversible** مــن الناحيـــة الثرموديناميكية .

ولا يمكن قياس قطب منفرد تجريبيًا . ولكن عند تشكيل خلية متكاملة مـــن قطبين يمكن عندها قياس الجهد – أحدهما بالنسبة للآخر – ولإمكانية مقارنة جهود الأقطاب ثم تثبيت جهد مقداره صفر بشكل كيفي .

وتم التوصل إلى أن جهد قطب الهيدروجين العياري أي أيونات الهيدروجين وغاز الهيدروجين وكلاهما عند النشاطية المساوية للواحد – يساوي صفرًا عند كل الدرجات الحرارية ويعبر عنها . جهد بقية الأقطاب بالنـــسبة إلـــى جهـــد قطـــب الهيدروجين القياسي .

وليكن لدينا نظام مختزل – مؤكسد بشكل عكسي مربوط بقطب هيدروجين عياري لتكوين خلية كاملة . فنجد أن كلا من الصيغتين هما :

$$pt.H_2\,(a=1)\;\Big|\;H^+\,(a=1)\;\Big\|\;\begin{matrix}\text{الصيغة المؤكسدة}\ (a=a_{ox})\,. \\ \text{الصيغة المختزل}\ (a=a_{red})\,.\end{matrix}\;\Big|\;pt$$

ليكن تفاعل الخلية :

$$m_{ox} + \tfrac{1}{2}\,H_2 \rightarrow n_{red} + H^+$$

ويمكن الحصول على زيادة الطاقة الحرة المرافقة لهذا التفاعل بتفاعل فانت هوف عند ثبوت درجة الحرارة كما بالمعادلة التالية :

$$\Delta G = \Delta G^{O} + RT \ln \frac{a_{red}^{n} \times a_{H}^{+}}{a_{OS}^{m} \times a_{H2}^{1/2}} \qquad \ldots (1)$$

ويشير الدليل العلوي **o** إلى الحالة القياسية .

وحيث إن الهيدروجين بحالته العيارية، لذا تختزل المعادلة (1) إلى :

$$\Delta G = \Delta G + RT \ln \frac{a_{red}^{n}}{a_{OS}^{m}} \qquad \ldots (2)$$

فإذا كان تفاعل خلية كما ذكر سابقًا فالقطب الذي تحدث عنده الأكسدة والاختزال (**redo electrode**) هو قطب الخلية الموجب وتعطي عندها القوة الدافعة الكهربائية (**e.m.f**) للخلية E_{cell} كالتالي :

$$E_{cell} = E_{redox} - E^{o}_{H_2}$$

ولكن $E_{H_2} = 0$ لذا

$$E_{cell} = E_{redox}$$

حيث E_{redox} جهد نظام الأكسدة والاختزال .

والآن : $\Delta G = zEE_{cell}$

و $\Delta G = -zEE_{cell}$

لذا $\Delta G = -zEE_{redox}$

ويعطي التعويض في المعادلة **(2)**

$$E_{redox} = E_{redox} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{OX}^{m}}{a_{red}^{n}} \qquad \ldots (3)$$

والمعادلة (**3**) عامة تربط جهد القطب إلى نشاطي العناصر المؤكسدة والمختزلة التي يتكون منها القطب .

ولتحاشي الصعوبات العملية المرافقة لقطب الهيدروجين، فغالبًا عندما يتم استعمال قطب معين لابد من معرفة جهده بدقة على مقياس الهيدروجين .

وسيتم استخدام نصف خلية من قطب كلوريد الزئبقور المشبع (كالوميل الكترود) كقطب أساس، ويتكون هذا القطب من زئبق متماس مع محلول مشبع بالنسبة لكلوريد البوتاسيوم وكلوريد الزئبقور .

وإذا ربط قطب الزنك مع قطب من الكالوميل لتكوين خلية كاملة، يمكن عندها قياس القوة الدافعة الكهربائية **e. m. f** لهذه الخلية ومعرفة قطب جهد الكالوميل وإمكانية حساب القوة الدافعة الكهربائية **e. m. f** لقطب الزنك . أما التفاعلات الحادثة عند قطب الزنك فهي :

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$$

ويعطي تطبيق المعادلة (3) على هذا التفاعل .

$$E_{ZN} = E_{Zn} + \frac{RT}{2F} \ln m_{Zn}{}^{+2} \gamma \pm \qquad \dots (4)$$

حيث $\pm\ \gamma$ المعدل الوسطي لمعامل فعالية محلول كبريتات الزنك و $m_{Zn}{}^{+2}$ التركيز الجزيئي الجرامي لأيونات الزنك . بمعرفة جهد قطب الزنك ونشاطية أيونات الزنك في المحلول يمكن عندها حساب جهد قطب الزنك العياري .

يمكن إعادة هذه التجربة مع قطب نحاسي عندها يكون تفاعل القطب كالتالي :

$$Cu \qquad Cu^{2} + 2e$$

وتأخذ المعادلة (3) الصيغة الحالية :

$$E_{Cu} = E_{Cu} + \frac{RT}{2F} \ln m_{Cu}{}^{+2} \gamma \pm$$

الأدوات والكيماويات :

مقياس لفرق الجهد ، خلية كهربائية عيارية ، جلفانوميتر ، بطارية ، ثرموستات ، قطب كالوميل مشبع ، قطب نحاسي ، قطب من الزنك و محاليل **0.1M** وكذلك **0.01M** من كبريتات النحاس والزنك .

العملـــــي :

يوضع قطبا الكالوميل والزنك بكأس تحتوي علـــى 0.1M مـــن محلـــول كبريتات الزنك . توضع الخلية بالثرموستات عند درجة الحـــرارة 25°م وتتـــرك لتصل إلى الاتزان الحراري ثم تربط بمقياس فرق الجهد . وتقاس القـــوة الدافعـــة الكهربائية e. m. f للخلية ويعاد هذا القياس بعد فترة من الزمن للتأكد من وصـــول النظام إلى حالة الاتزان .

تعاد الطريقـــة باســـتخدام 0.01M ، مـــن محلـــول كبريتـــات الزنـــك . واســـتخدام 0.1M مـــن محلـــول كبريتـــات النحـــاس أولاً ثـــم 0.01M مـــن محلول كبريتات النحاس ثانيًا .

ويجب تنظيف قطبي النحاس والزنك جيدًا بحامض ، وغسلهما بالماء ثـــم تجفيفهما قبل كل تجربة . وعند استخدام خلايا الزنك – الكالوميل ، يمكننا استنتاج جهد قطب الزنك من العلاقة :

$$E_{cell} = E_{cal} - E_{Zn}$$

ولخلايا النحاس – الكالوميل ،

$$E_{cell} = E_{Cu} - E_{cal}$$

حيث يعطي E_{cal} من العلاقة التجريبية التالية :

$$E_{cell} = 0.244 - 0.0007\ (t - 25.)$$

حيث t درجة الحرارة بالوحدات المئوية (السنتجراد) .

باستخدام معاملات النشاطية الأيونية الوسطية المعطاة فيما يلي ، تحـــسب جهود الأقطاب العيارية للزنك والنحاس باستخدام المعادلتين (4) و (5) .

وفي هذا الجدول نجد معاملات الفعالية الوسطية ($\gamma\pm$) عند درجة الحرارة 25°م لمحلولي كبريتات النحاس والزنك كما يلي :

التركيز	0.1M	0.01 M
كبريتات النحاس	0.158	0.404
كبريتات الزنك	0.161	0.400

التجربــة رقــم (٣٨)

تعيين خلايـــا التركيـــز

النظريـــة :

عند ربط قطبين لهما الطبيعة الكيميائية نفسها لتكوين خلية فسوف ينتج عن ذلك قوة دافعة كهربائية **e. m. f** عند وجود اختلاف بنشاطية القطبين . تسمى مثل هذه الخلية بخلية التركيز ، إذ يمكن الحصول على فرق النشاطية عند تماس أقطاب متماثلة بمحاليل مختلفة بنشاطها الأيوني .

وكأي خلية كهروكيميائية . فإن القوة الدافعــة الكهربائيــة **e. m. f** لخليــة التركيز هي حصيلة الفرق بين جهود أقطابهــا منفــردة . ويمكــن التحقــق مــن ذلك بقياس جهدي قطبين مقابل قطب أســاس ومــن ثــم قيــاس القــوة الدافعيــة الكهربائية **e. m. f** عند ربط القطبين لتكوين خلية التركيز .

ويمكن ربط القطبين بــشكل مناســب بواســطة قنطــرة ملحيــة تتكــون في الغالب من أنبوبة زجاجية حاوية على محلول مركز من إلكتروليــت أحــادي التكافؤ تكون فيه أرقام النقل مساوية بين الأيونات الموجبة والأيونــات الــسالبة . وتعرف الخلية بأكملها بهذه الحالة بخلية التركيز بدون تحــول . وبهــذه التجربــة سيتم دراسة مثل هذه الخلية وهي كما يلي :

$$Ag \mid AgNO_3\ (0.01M) \mid \underset{salt}{NH_4NO_3} \mid AgNO_3\ (0.1M) \mid Ag$$

وقطب الاتزان في الخلية النصفية $Ag \mid AgNO_3$

$$Ag = Ag^+ + e$$

من المعادلة $E_{redox} = E_{redox} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^m oxd.}{a^n red}$ يعطي جهد E^1_{Ag} للقطب .

$Ag \mid AgNO_3\ (0.1M)$

بما يلي :

$$E^1_{Ag} = E^O_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln a^+_{Ag} (0.1) \qquad ...(1)$$

وجهد E^2_{Ag} للقطب (Ag AgNO$_3$ (0.01 M .

$$E^1_{Ag} = E^O_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln a^+_{Ag} (0.01)$$

وتعطي القوة الدافعة الكهربائية **E** لخلية التركيز بما يلي :

$$E = E^1_{Ag} - E^2_{Ag} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag}{}^+ (0.1)}{a_{Ag}{}^+ (0.01)} \qquad ...(3)$$

الأدوات والكيماويات :

مقياس لفرق الجهد ، خلية كهربائية عيارية ، جلفانوميتر ، بطارية ، قطب كالوميل مشبع ، قنطرة ملحية ، أقطاب من الفضة ، محلول **0.1 M** من نترات الفضة ، محلول **0.01N** محلول نترات الفضة – ومحلول مشبع من نترات الأمونيوم .

العملـــي :

تحفز أقطاب الفضة بغمسها بحامض النتريك المركز الذي يحتوي على قليل من نترات الصوديوم حتى يلاحظ ظهور بعض الغازات ، بعدها تزال الأقطاب وتغسل جيدًا بالماء المقطر .

ثم يغمس قطب بحوالي **25** ميليلترًا من **0.1M** محلول نترات الفضة . ويوضع قطب الكالوميل بكأس حاوية على محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم أو محلول مشبع من نترات الأمونيوم .

يربط محلولا القطبين بالقنطرة الملحية الحاوية على محلول مشبع من نترات الأمونيوم حيث توضع القنطرة الملحية لمنع ترسب كلوريد الفضة

بقطب الكالوميل وبعدها تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية بمقياس فرق الجهد . ثم تعاد الطريقة نفسها باستعمال محلول **0.01 M** من نترات الفضة عوضًا عن محلول **0.1M** من نترات الفضة .

ويربط بعدها نصفا الخلية مع بعض بواسطة قنطرة ملح نترات الأمونيوم وتقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية بأكملها . وباستخدام البيانات المعطاة أدناه يحسب جهد القطب العياري للفضة E_{Ag} بتطبيق المعادلتين (1) و (2) .

تقارن القوة الدافعة الكهربائية **e. m. f** لخلية التركيز بالفرق بين جهدي قطبي الفضة E^1_{Ag} و E^2_{Ag} . كما قيست مع قطب الكالوميل الأساس . تقارن القيمة المقاسة للقوة الدافعة الكهربائية **e. m. f** لخلية التركيز بالقيمة النظرية كما تم حسابها من المعادلة (3) .

$$E_{cell} = 0.244 - 0.0007\ (t - 25)$$

حيث **t** درجة الحرارة بالوحدات المئوية (سنتيغراد) .

$$a_{Ag^+}\ (0.1) = 0.0733$$

عند درجة الحرارة 25°م .

$$a_{Ag^+}\ (0.01) = 0.00892$$

التجربــة رقــم (٣٩)

تعيين قابلية الذوبانية من قياسات القوة الدافعية الكهربائية

النظريـــــة :

يمكن تعيين قابليـــة ذوبـــان إلكتروليـــت مـــن قياســـات القـــوة الدافعـــة الكهربائية ومن فكرة الخلية التي يعتمد جهد أحـــد قطبيهـــا علـــى نـــشاطية أحـــد أيونات الإلكتروليت المدروس . ويمكن استخدام الخليـــة التاليـــة، لتحديـــد قابليـــة ذوبان كلوريد الفضة مثلاً ، مشبع .

$$Ag \mid AgCl_{(S)}\ 0.01\ MKCl \mid NH_4NO_3 \mid 0.01\ AgNO_3 \mid Ag$$

حيث يعتمد قطب الفـــضة (كلوريـــد الفـــضة) علـــى نـــشاطية أيونـــات الفضة a_{Ag^+} في المحلول والتي تعتمد بدورها على نشاطية أيونات الكلوريد a_{Cl^-} ، حسب مبادئ قابلية الذوبان .

بأخذ نشاطية أيونات الفـــضة عنـــد قطـــب الفـــضة – نتـــرات الفـــضة a_{Ag^-} (0.01) عندها تعطي القوة الدافعة الكهربائية للخلية **E** بما يلي :

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag^+}(0.01)}{a_{Ag^+}} \qquad \ldots (1)$$

يعرف ناتج ذوبانية كلوريد الفضة K_{sp} كالتالي :

$$K_{sp} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} \qquad \ldots (2)$$

لهذا

$$a_{AG^+} = \frac{K_{sp}}{a_{Cl^-}}$$

وبتعويض قيمة a_{Ag^+} بالمعادلة (1) يعطي :

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}(0.01) - \frac{RT}{F} \ln K_{sp} + \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

وبالتحويل إلى اللوغاريتم العشري والترتيب :

$$\log Ksp = \log a_{Ag^+} (0.01) \log a_{Cl^-} - \frac{E_F}{2.303\ RT} \quad \dots (3)$$

وعلى ذلك يمكن حساب ناتج الذوبان من القوة الدافعة الكهربائية للخلية وذلك بمعلومية قيمة (0.01) a_{Ag^+} و a_{Cl^-} ودائما نفرض أن نشاطية أيونات الكلوريد ترتفع فقط بالنسبة لكلوريد البوتاسيوم وتهمل بالنسبة لمساهمتها في كلوريد الفضة . وإذا أذيب كلوريد الفضة بماء نقي : $a_{Ag^+} = a_{Cl^-}$

وهذا من المعادلة (2)

$$a_{Ag^+} = a_{Cl^-} = \sqrt{(K_{sp})}$$

لمحلول مخفف من ملح قليل الذوبان بحيث يمكن افتراض قيمة معدل كعامل النشاطية الأيونية مساوية للواحد، لذا يعطي ذوبان الملح فيه بالجذر التربيعي لناتج الذوبان K_{sp} .

الأدوات والكيماويات :

مقياس لفرق الجهد دقيق ، خلية قياسية ، جلفانوميتر ، بطارية ، قنطرة ملحية ، أقطاب من الفضة محلول **0.01 M** من نترات الفضة ، محلول **0.01 M** من كلوريد البوتاسيوم ومحلول مشبع من نترات الأمونيوم .

العملـــي :

تحفز تجربة الفضة كما في تجربة خلايا التركيز . فيوضع أحد الأقطاب بحوالي **25** ميليليترًا من محلول **0.01 M** كلوريد البوتاسيوم ثم تضاف إليه قطرتان من محلول **0.1M** نترات الفضة للحصول على راسب من كلوريد الفضة .

يوضع قطب فضي آخر بحوالي **25** ميليليترًا من محلول **0.1 M** نترات الفضة . يوصل محلولي القطبين بقنطرة ملح نترات الأمونيوم

ثم تقاس – القوة الدافعة الكهربائيـــة **e. m. f** للخليـــة بأكملهـــا بواســـطة مقيـــاس فرق الجهد الدقيق .

ومن خلال البيانات التالية يمكن حساب نـــاتج ذوبـــان كلوريـــد الفـــضة بتطبيق المعادلة **(3)** ومـــن النتـــائج يمكـــن حـــساب ذوبـــان كلوريـــد الفـــضة بالماء النقي عند درجة الحرارة 25^oم .

a_{Ag^+} (0.01) = 0.00892 a_{Cl^-} = 0.00902

التجربـــة رقـــم (٤٠)

تعيين قطب الهيدروكينين المرجع

النظريـــــة :

توجد عدة أقطاب مرجعية بالإضافة إلى قطبي الهيـــدروجين والكالوميـــل وهو كلوريد الزئبقور . وأكثر هذه الأقطاب سهولة مـــن حيـــث الإعـــداد وكـــذلك المناسبة هو قطب الهيدروكينين ويتكون من بلاتين مغموس بمحلول منظم يحتـــوي على قليل من الهيدروكينين من خلط عدد متساو من جزيئـــات الكينـــون المائيـــة والكينون وتوزان القطب هو :

$$Q + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Q H_2$$

ويعطي جهده بالمعادلة التالية :

$$E_{QH_2} = E^o_{QH_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q \cdot a_{H^+}}{a_{QH_2}}$$

$$= E^o_{QH_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q}{a_{QH_2}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

أو :

$$E_{QH_2} = \text{ثابت} + \frac{2.303\,RT}{F} \log a_{H^+} \qquad \dots (1)$$

وبفرض الحد $\log a_Q / a_{QH_2}$ ثابت . كما أن الحد الثابت بالمعادلـــة (1) معين لهذا القطب .

بهذه التجربة يربط قطب الكالوميل على التـــوالي بقطـــب الهيـــدروكينين المحتوي على محلول منظم قيمة دالته الحامضية الأسية 4 . ثم تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية الناتجة :

$$E_{cell} = E_{QH_2} - E_{cal}$$

لذا من المعادلة (1)

$$pH = \frac{\text{ثابت} - E_{cat} - E_{cat}}{2.303\ RT / F}$$

بمعرفة قيمة E_{cat} ، ثابت قطب الهيدروكينين وقيمة RT / F عند درجة حرارة التجربة، يمكن عندها حساب قيمة الدالة الحامضية pH للمحلول المنظم .

ويمكن إعادة هذه التجربة باستعمال محاليل منظمة ذات دوال حامضية تتراوح قيمها الأسية بين 1 إلى 8 ، وعند قيم أعلى للدالة الحامضية يحصل تأين بالهيدروكينون .

الأدوات والكيماويات :

مقياس دقيق لفرق الجهد . خلية قياسية ، بطارية ، قطب هيدروكينون ، قطب كالوميل ومحاليل منظمة تتراوح قيمة دوالها الحامضية من 2 إلى 8 .

العملـــي :

تضاف كمية قليلة من هيدروكينين إلى 50 مليليترًا من محلول منظم وذلك بكأس صغيرة . تغمس قطعة من البلاتين بالمحلول المنظم ثم تكمل الخلية بربطها مع قطب الكالوميل تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية .

ثم تحسب قيمة الدالة الحامضية للمحلول المنظم، باستخدام المعادلة ([1](2)) وتستحصل قيمة E_{cal} عند درجة حرارة – التجربة . تعاد هذه التجربة باستخدام محاليل منظمة تتراوح قيم دوالها الحامضية من 1 إلى 8 .

١– عند درجة 18^{o}م .

أ– $\frac{2.303\ RT}{F} = 0.0577$ فولت .

ب– تثبت قطب الهيدروكينين = 0.6942 فولت . قيم هذه العوامل في درجات حرارة مختلفة يمكن الحصول عليها .

التجربـــة رقـــم (٤١)

تعيين منحنى الدالة الحامضية pH للمعايرة

النظريـــــة :

يتكون أحد أشكال الأقطاب الزجاجية من أنبوبة زجاجية يوجــد بنهايتهــا بصلة من الزجاج حاوية على تماس بلاتيني مغموس بمحلول منظم . ويعتمد جهده (E_G) عند غمسه بمحلول اختبار على قيمة الدالة الحامضية لذلك المحلول ويعطي بالمعادلة الآتية :

$$EG = \text{ثابت} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

حيث a_{H^+} فعالية أيونات الهيدروجين بمحلول الاختبار . وليست ذات أهمية معرفة الجهد الدقيق لهذا القطب إذ يتضمن جهدًا متباينًا ويحتمــل نتيجــة وجــود إجهادات عند السطح البيني للمحلول والزجاج ،عبر الغشاء الزجــاجي حتــى لــو تساوت قيم نشاطية المحلولين المتواجدين على جانبي الغشاء .

وعمليًا يمكن تسجيل قيم الدالة الحامضية **pH** أثناء إجراء المعايرة. كمــا يمكن استخدام قيم الدالة الحامضية هذه ككاشف عند معايرة الحامض والقاعــدة إذ يوجد تغير نسبي كبير بقيمة الدالة الحامضية عند نقطة التعادل .

بهذه التجربة يربط القطب الزجاجي على التوالي مــع قطــب الكالوميــل المشبع كالتــالي محلــول ذو قيمــة **pH** ثابتــة . غــشاء زجــاجي محلــول ذو قيمة **pH** مجهولة قطب كالوميل .

يسجل التغير بقيمة الدالــة الحامــضية **pH** أثنــاء معــايرة هيدروكــسيد الــصوديوم مــع حــامض الهيــدروكلوريك . ولا يمكــن اســتعمال نمــوذج قطرة **Poggendrof** لأن مقاومة القطب الزجاجي عالية جدًا . أي تصل للأســس

Ω 10^7 – 10^8 لذا تقاس الدالــة الحامــضية **pH** باســتعمال فــولتميتر صــمامي **(valve voltmeter) (pH meter)** .

الأدوات والكيماويات :

مقياس الدالة الحامضية **(pH meter)** قطب زجاجي، قطــب كالوميــل محلول **0.1M** حامض الهيدروكلوريك، محلول من هيدروكسيد الصوديوم بمولارية أسمية مقدارها **0.1M** .

العملـــــي :

تغسل الأقطاب بالماء المقطــر وتجفــف بــورق الترشــيح ثــم تغمــس عــدة مــرات بمحلــول هيدروكــسيد الــصوديوم . تغمــس الأقطــاب فـــي **25** ميليليتــرًا مـــن محلــول هيدروكــسيد الــصوديوم وذلـــك بكـــأس . يعـــاير المحلول بحامض الهيدروكلوريك وتــسجل قيمــة الدالــة الحامــضية **pH** بعــد كل إضافة من الحامض .

ترتب السحاحة بحيث يمكن إبعاد فتحتها السفلية عــن الكــأس بعــد كــل إضافة وذلك للتأكد من عدم سقوط أي قطرة في الخلــيط كمـــا ســتتاح الفرصـــة لمزج الخليط جيدًا قبل حرارة قيمة الدالة الحامضية .

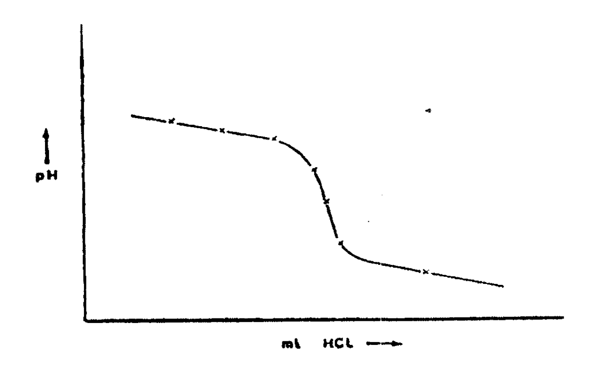
تجرى تجربة معايرة مبدئية لتحديــد المجـــال الــذي تتغيــر فيـــه قيمـــة الدالة الحامضية بسرعة . وتؤخذ قراءات كثيـــرة فـــي هـــذا المجـــال بالتجـــارب اللاحقة . عند إنهاء التجربة تغسل الأقطاب وتغمس بالماء المقطر .

ترسم بعدها الأشكال البيانية التالية :

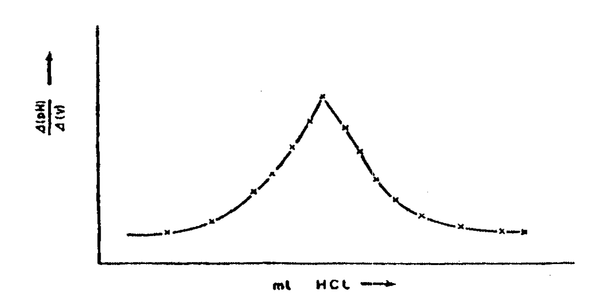
(a) pH مقابل حجم حامض الهيدروكلوريك المضاف **(الشكل 1)** .

(b) Δ **(pH) /** Δ **(v)** مقابل حجم حامض الهيدروكلوريك المضاف **(الشكل 2)**.

تستحصل نقطة تعادل المعايرة من قيمة الشكل البياني كما هـــو موضـــح بالشكل **2** . تحسب مولارية محلول هيدروكسيد الصوديوم .



شكل (١) تغير الدالة الحامضية مع حجم حامض الهيدروكلوريك المضاف



شكل (٢) تغير الدالة الحامضية التفاضلية مع حجم حامض الهيدروكلوريك المضاف

ويمكن الرجوع إلى جدول الكواشف، ومن المصدر يمكن معرفـــة مجـــال أدائها واتخاذ القرار بأفضلية الكواشف لاستعمالها لهذه المعايرة .

التجربـــة رقـــم (٤٢)

تعيين فرق الجهد وتحديد نقطة تعادل الكاشف

النظريـــــة :

تهدف هذه التجربـــة إلـــى ربـــط القياســـات الكهربائيـــة بنقطـــة تعـــادل الكاشف ، الفرق بين نقاط التكـــافؤ ونقـــاط التعـــادل والتحـــري عـــن الكواشـــف غير المطابقة زمنًا ثم اختيار الكاشف المناسب .

ولنفـــرض أن المعـــايرة بـــين حـــامض الفـــسفوريك مـــع هيدروكـــسيد الـــصوديوم حيـــث إن حـــامض الفـــسفوريك حـــامض ثلاثـــي القاعـــدة لـــه ثلاثة تأينات متلاحقة :

$$H_3PO_4 = H_2PO_4^- + H^+$$
$$H_2PO_4^- = H\ PO_4^{2-} + H^+$$
$$HPO_4^{2-} = PO_4^{3-} + H^+$$

بهـــذه التجربـــة تجـــري معـــايرات ثـــلاث لحـــامض الفـــسفوريك مـــع هيدروكسيد الصوديوم باستخدام ثلاثة كواشف مختلفة . وتـــؤدي معـــايرة رابعـــة عند تسجيل قيم الدالة الحامـــضية بواســـطة مقيـــاس الدالـــة الحامـــضية وقطـــب زجاجي مناسب مع قطب الكالوميل .

الأدوات والكيماويات :

مقياس للدالة الحامضية (**pH meter**) قطب زجاجي ، قطب كالوميـــل ، بطارية ، محلـــول **0.2M** حـــامض الفـــسفوريك ، محلـــول **0.5M** هيدروكـــسيد الصوديوم ، وكواشف من أحمر الميثيل ، فينول فثالين وثيمول الفثالين .

العملـــــي :

توضع عشرة ميليليترات من حامض الفسفوريك وخمسون مليليترات ماء

مقطر في قارورة مخروطية بسعة **250** مليليترًا وتعاير بهيدروكسيد الصوديوم إلى نقطة تعادل أحمر الميثيل . تعاد المعايرة باستخدام الفينول فثالين وثيمول فثالين .

توضع **10** ميليليترات من حامض الفسفوريك مرة ثانية بكأس ذي سعة **250** مليليترًا وتضاف كمية من الماء المقطر كافية لغمر القطب الزجاجي وقطب الكالوميل . تربط الأقطاب بمقياس الدالة الحامضية .

تؤدي تجربة بدائية لتحديد المجال الذي تتغير فيه قيمة الدالة الحامضية بسرعة . ويتم أخذ قراءات أكثر بالمعايرات اللاحقة . كما يجب مزج الخليط جيدًا بعد كل إضافة قاعدة ثم يتم قياس الدالة الحامضية . بعد إتمام المعايرة تغمس الأقطاب بالماء المقطر .

تدون النتائج بشكل جدول ويرسم شكلين بيانيين :

(a) pH مقابل **v** مليليتر من هيدروكسيد الصوديوم .

(b) Δ (pH) / Δv مقابل **v** مليليتر من هيدروكسيد الصوديوم .

تربط نقاط الانعطاف في الشكل الأول بالقمم الحادة على الشكل الثاني . ثم يحدد حجم هيدروكسيد الصوديوم وتلاحظ قيمتا الدالة الحامضية عند نقطتي التكافؤ .

يرجع إلى جدول الكواشف من المصدر وحسب مجالات أدائها تحدد أفضلية الكواشف لمعايرة حامض الفسفوريك إلى نقطتي التكافؤ الأولى والثانية .

تتم المقارنة بين نقاط التعادل المستحصلة باستخدام الكواشف بالقياسات الفونتية كما تحدد عدم ملاءمة أي من الكواشف . يجب تعليل السبب في الحصول على نقطتي تكافؤ فقط في معايرة هذا الحامض ثلاثي القاعدة .

إن ثوابت تفكك حامض الفسفوريك هي على التوالي :

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.54 \times 10^{-3}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.23 \times 10^{-8}$$

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = 4.79 \times 10^{-13}$$

التجربــة رقــم (٤٣)

تعيين معادلة نرنست بواسطة المعايرة بقياس فرق الجهد

النظريـــــة :

عند استخدام خلية مناسبة، يمكن إجراء معايرة الأكسدة والاختزال بواسطة قياس فرق الجهد، وذلك بتسجيل القوة الدافعة الكهربائية **e. m. f** للخلية مع حجـم المادة الكيميائية المضافة.

حيث سنحصل على تغير حاد وسريع بقيمـة القـوة الدافعـة الكهربائيـة عند نقطة التكافؤ . وبهذه التجربة يؤكـسد الحديـدوز إلـى الحديـديك بإضـافة محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم . وتحدد نقطة تعـادل المعـايرة – بمحلـولين مختلفين بتركيزهما الحامضي .

ينشأ جهد كهربائي عند غمس قطب من البلاتين بنظام يحتوي على أكـسدة واختزال ومثال ذلك الحديدوز – الحديديك. وبحالة نظام الحديـدوز – الحديـديك يكون تفاعل القطب كالتالي :

$$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$$

ويعطي جهده بالمعادلة التالية :

$$E_{Fe^{3+}\ Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}\ Fe^{2+}} + \frac{RT}{F}\ \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \qquad \dots (1)$$

تتألف الخلية من قطب بلاتين وقطب كالوميل مغموسين بمحلول كبريتـات الحديدوز الأمونية حيث تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية (E_{cell}) وتسجل أثناء معايرة محلول الحديدوز بمحلول ثنائي كرومات البوتاسـيوم . إذ كـان لمحلـولي الحديدوز وثنائي كرومات البوتاسيوم . النسبة $[Fe^{2+}]$ / $[Fe^{3+}]$ بما يلي :

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \cong \frac{x}{a-x} \qquad \dots (2)$$

حيث x حجم محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم المضافة بأي لحظة و a الحجم البدائي لمحلول صلفات الحديدوز الأمونية .

بتعويض نسبة الحديديك إلى الحديدوز هذه بالمعادلة (1) .

$$E_{Fe^{3+}\ Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}\ Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{a-x} \qquad \ldots (3)$$

لهذا يمكن حساب قيمة $E_{Fe^{3+}\ Fe^{2+}}$. إذا كانت المعادلة (1) صحيحة فإن رسم $E_{Fe^{3+}\ Fe^{2+}}$ مقابل E_{cell} يعطي خطًا مستقيمًا حيث إن جهد قطب الكالوميل ثابت . ونلاحظ أن تستخدم قيم التراكيز لأيونات الحديدوز والحديديك بالحسابات بدلاً من فعاليتها .

الأدوات والكيماويات :

مقياس للدالة الحامضية ، قطب كالوميل ، قطب بلاتين ، محلول **0.1N** ثنائي كرومات البوتاسيوم ، محلول **0.1N** كبريتات الحديدوز الأمونية ومحلول مخفف من حامض الكبريتيك .

العملي :

تغسل الأقطاب جيدًا بالماء المقطر ثم تغمس بكأس ذي سعة **400** ميليليتر يحتوي على **50** ميليليترًا من حامض الكبريتيك المخفف و **50** ميليليترًا ماء مقطر . تجري معايرة مبدئية بمحلول ثنائي كرومات البوتاسيوم ويحدد المجال الذي تتغير فيه القوة الدافعة الكهربائية للخلية بسرعة .

وبالمعايرات اللاحقة تؤخذ قراءات أكثر في هذا المجال وبعد إتمام المعايرة تغسل الأقطاب وتعاد التجربة باستخدام **25** مليليترًا من محلول كبريتات الحديدوز الأمونية و **100** مليليتر من حامض الكبريتيك المخفف .

تسجل النتائج بشكل جدول وترسم الأشكال البيانية التالية :

(a) E_{cell} مقابل حجم ثنائي كرومات البوتاسيوم المضاف .

(b) $\Delta E / \Delta(v)$ مقابل حجم ثنائي كرومات البوتاسيوم المضاف .

من الشكلين البيانيين (a) و (b) تحدد نقاط التكافؤ للمعـــايرات ويجـــب مناقشة تأثير زيادة حامضية المحلول في المعايرة الثانية . بـــشكل مماثـــل يجـــب مناقشة الخاصية الخطية للشكل البياني (c) بضوء صلاحية معادلة نرنست عنـــد درجة الحرارة 17°م .

$$2.303\,\frac{RT}{F} = 0.0575\,v$$

$$E^{O}{}_{Fe^{2+}\ Fe^{2+}} = 0.712\,v$$

التجربــة رقــم (٤٤)

تعيين دوال الديناميكا الحرارية للخلية

النظريـــــة :

تعتمد القوة الدافعة الكهربائية **e. m. f** لخلية فولتية على درجة الحـــرارة . من معرفة المعامل الحراري للقوة الدافعة الكهربائية ومعرفة القوة الدافعة الكهربائية عند درجة حرارة معينة ، يمكن تقييم ثلاث كميات ثرموديناميكية ترافق التفاعـــل العكسي الحاصل بالخلية .

هذه الكميات الثرموديناميكيـــة هـــي التغيـــر فـــي الطاقـــة الحـــرة **ΔG** التغيـــر فـــي الانتروبـــي **ΔS**، والزيـــادة بـــالمحتوى الحـــراري **ΔH** والمعطـــاة غالبًا بالمعادلات (1) ، (2) و (3) .

$$\Delta G = - z FE \quad \dots (1)$$

$$\Delta S = z F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) \quad \dots (2)$$

$$\Delta H = z F \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P - E \right] \quad \dots (3)$$

حيث **E** القوة الدافعة الكهربائية للخلية ، **z** عـــدد الإلكترونـــات المنتقلـــة بالتفاعل، **T** درجة الحرارة المطلقة $(\partial E / \partial T)_P$ معامل درجة الحـــرارة مقـــدرًا بوحدات الفولت للدرجة المئوية .

وكخلية مناسبة للدراسة هي :

$$Zn - Hg \mid ZnCl_2 \ (0.5\ m) \ , AgCl \ (s) \mid Ag$$

والتي يمكن تشكيلها كما بالشكل **1** .

تفاعل هذه الخلية كالآتي :

$$Zn + 2AgCl(s) \rightarrow 2Ag + Zn^{2+} + 2Cl^-$$

الأدوات والكيماويات :

مقياس حساس لفرق الجهد ، خلية قياسية ، بطارية ، جلفانوميتر ، حمام مائي ، قطب زنك مملغم قطب من الفضة ، كلوريد الزنك ، قارورة مخروطية واسعة الفوهة بسعة **250** مليليتر ، محرار .

العملي :

يحضر قطب الزنك بمسح قضيب من الزنك بقطرة زئبق بواسطة قطن طبي وبوجود حامض نتريك مخفف في كأس صغيرة . ينقل القطب بعدها إلى محلول **0.1N** حامض الهيدروكلوريك ويمسح ثانية إلى أن ينتظم سطحه . يحفظ القطب بعدها في حامض الهيدروكلوريك المخفف لحين الحاجة .

كما يحضر قطب الفضة – كلوريد الفضة كالتالي . ينظف قطب بلاتين بحامض النتريك . ثم يستخدم ككاثود في محلول الطلاء الفضي عند تيار كثافته حوالي **5** ميلي أمبير لكل سنتميتر مربع حوالي **10** إلى **15** دقيقة .

يحضر محلول الطلاء الفضي بإذابة **10** جرامات من سيانيد البوتاسيوم الفضية في **11** جرام ماء ثم إضافة محلول نترات الفضة إلى ظهور غمامة خافتة اللون أما النتيجة فهي ترسبات بيضاء منتظمة من الفضة على القطب .

يغسل القطب بعدها بالماء المقطر ويستعمل كأنود في التحليل الكهربائي لحامض الهيدروكلوريك المولاري بوجود البلاتين ككاثود .

وبواسطة تيار كثافته حوالي **5** ميلي أمبير للسنتيميتر المربع لمدة حوالي **10** إلى **15** دقيقة يصبح لون القطب بنيًا داكنًا لتغطيته

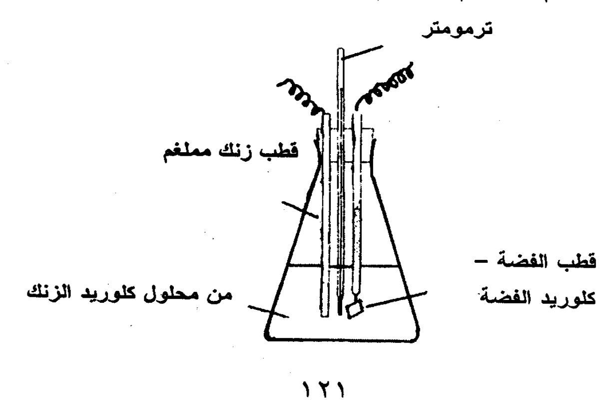
بكلوريد الفضة . يحفظ القطب في حامض الهيدروكلوريك المخفف لحين استعماله .

يحضر محلول **0.5M** من كلوريد الزنك بوزن قطع من كلوريد الزنك الصلبة وإذابتها بالماء . يجب ترشيح أي ترسبات من هيدروكسيد الزنك لإزالتها من المحلول . يوضع حوالي **150** مليليترًا من محلول كلوريد الزنك بالقارورة المخروطية ذات الفوهة الواسعة.

ثم يتم تثبيت القطبين والترمومتر بسدادة القارورة . ثم بعد ذلك توضع الخلية في حمام مائي عند درجة الحرارة **25**°م وتوصل بمقياس فرق الجهد الحساس .

يمكن تحريك القارورة بلطف لتحقيق الاتزان الحراري أو خلط المحلول بخلاط مغناطيسي . تقاس القوة الدافعة الكهربائية **e. m. f** للخلية بفترات زمنية متفاوتة .

للمثال، كل **5** دقائق حتى الحصول على قراءات ثابتة . يفترض بعد ذلك وصول الخلية لدرجة حرارة الحمام المائي نفسه . تعاد هذه القياسات عند درجات الحرارة **25**°م ، **30**°م ، **35**°م ، **40**°م .



تعاد التجربة بالعكس بأخذ قراءات للقوة الدافعة الكهربائية عند درجات حرارة متفاوتة أثناء تبريد الحمام المائي .

يرسم شكل بياني عن القوة الدافعة الكهربائية مقابل t^{o}م باستخدام مجموعات النتائج المستحصلة . تحدد قيمة $(\partial E / \partial T)_P$ عند درجة الحرارة **25** من الشكل وتستخدم بالتوافق مع القيمة الوسطي لـ **E عند درجة الحرارة** هذه وذلك لحساب **ΔG ، ΔH** و **ΔS** .

ويجب التعليق واستنباط الاستنتاجات من الخصائص الإيجابية أو السلبية للكميات الثرموديناميكية هذه . تجدر بالإشارة هنا إهمال كل العلاقات التي تربط درجة الحرارة مع الذوبان في هذه الحسابات .

التجربـــة رقـــم (٤٥)

تعيين نصف قطر الجزيئة من قياسات اللزوجة

النظريـــــة :

ترتبط نسبة اللزوجة **η** لمحلول ذي جزيئات كروية كبيـــرة إلـــى لزوجـــة المذيب النقي **η** بجزء من حجم الكريات الكلي بالمليليتر الواحد من المحلول مقداره **Ø** ويعبر عند ذلك بالمعادلة التي وضعها إنشتاين :

$$\frac{\eta}{\eta_o} = 1 + 2.5\ \phi$$

يمكن كتابة هذه المعادلة بالصيغة التالية :

$$\frac{\eta}{\eta^o} = 1 + 6.3 \times 10^{21}\ r^3 c$$

حيث **r** نصف قطر الجزيئة و **c** تركيز الجزيئات بالمول لليتر الواحد . لذا عند رسم $\frac{\eta}{\eta^o}$ مقابل **c** نحصل على خط مستقيم ميله **r** .

يمكن تحديد اللزوجة النسبية η / η^o كما بالتجربة **5** باستخدام العلاقة :

$$\frac{\eta}{\eta_o} = \frac{td}{t_o d_o}\ \eta/\eta_o = \frac{td}{t_o d_o}$$

وتشير **t** و t_o إلى زمـــن الجريـــان خـــلال الأنبوبـــة الـــشعرية لحجـــم معلوم مـــن المحلـــول والمـــذيب النقـــي علـــى التـــوالي **d** و d_o إلـــى كثـــافتي المحلول والمذيب النقي .

الأدوات والكيماويات :

ثرموستات عنـــد درجـــة الحـــرارة 25^oم ، مقيـــاس للزوجـــة ، ســـاعة توقيت وجليسيرول .

العملــي :

يحضر محلول يحتوي على جرام جزيئي من الجليسيرول بكل ليتــر مــن المحلول . يحدد زمن سريان حجم معلوم من هــذا المحلــول باســتخدام مقيــاس اللزوجة . كما يحدد زمن جريان الحجم نفسه من الماء .

يخفف محلول الجليسيرول بالمعاملان 0.75 ، 0.5 ، 0.25 . ويقاس زمــن الجريان عند كل تخفيف باستخدام الحجم نفسه كما سبق . تــسجل النتــائج بــشكل جدول ويرسم شكل بياني من اللزوجة النسبية مقابل التركيز ويحدد نــصف قطــر جزيئة الجليسيرول .

يمكن افتراض d / d_o لمحاليل الجليــسيرول تــساوي 0.021 + 1 يجــب إعادة التجارب عــدة مــرات حتــى تستحــصل قــيم ثابتــة . إذ يؤكــد ذلــك وجود الاتزان الحراري.

تعاد التجربة بمحاليل ذات 10 بالمائة مــن (a) ســكروز – جلوكــوز و (b) الكحول الأيثيلي – ثلاثي الكحول الأميلي . وبــضوء النتــائج المستحــصلة يناقش تطبيق معادلة إنشتاين على المحاليل الجزيئيــة عنــد درجتــين حــرارتين مختلفتين .

ويفضل أن تكون درجة الحرارة ضمن درجة تجمد المحاليل المستعملة في التجربة . لذا عند إجراء التجربة تقاس المقاومة R_V وتكون الدرجة الأولى عنــدما يكون الترمستونان عند درجة تجمد الماء النقي (273.15k) وتحتاج فقط درجــة حرارية أخرى لغرض المعايرة .

التجربــة رقــم (٤٦)

تعين معامل الفعالية بطريقة القوة الدافعة الكهربائية

النظريـــــة :

القوة الدافعة الكهربائية E (e. m. f) للخلية .

$Cd - Hg / CdCl_2 (m) , AgCl(s) / Ag$

معطاة بالشكل التالي :

$$E = E_{Agcl} - E_{Cd}$$

E_{Agcl} و E_{Cd} جهد قطب الفضة – كلوريد الفضة وقطب الكادميوم المملغم .

$$E_{AGCl} = E^{O}_{Agcl} - \frac{RT}{F} \ln a$$

و :

$$E_{Cd} = E^{O}_{d} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_+}{a_M}$$

حيث إن a- فعاليـــة أيونـــات الكلـــور ، a_+ فعاليـــة الأيونـــات الموجبـــة و a_M فعالية عنصر الكادميوم في الكادميوم المملغم لذا :

$$E = (E^{O}_{Agcl}\ E^{O}{}_{Cd}) - \frac{RT}{F} \ln a - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_+}{a_M}$$

أو :

$$E = E^{O} - \frac{RT}{2F} \ln a^2 \frac{RT}{2F} \ln a_+ + \frac{RT}{2F} \ln a_M \qquad \dots (1)$$

(e. m. f) القياسية للخلية ، إذا بقيت فعالية عنصر الكادميوم في الكادميوم المملغم ثابتة ، فإن المقدار الأول والأخير على الجهة اليمنى من المعادلة رقم (1) يمكن جمعهما بثابت واحد هو E' لذلك .

$$E = E' - \frac{RT}{2F} \ln a^2 - \frac{RT}{2F} \ln a_+$$

أو :

$$E = E' - \frac{RT}{2F} \ln a_+ a^2 \qquad \dots (2)$$

ومن غير الممكن تعين الفعالية للأيونات الأحادية ولكن يعين معدل الفعالية الأيونية $a\pm$ للمحلول الإلكتروليتي . المحلول الإلكتروليتي الحاوي علـــى أيونـــات موجبة v_+ وأيونات سالبة $v-$ فإن معدل الفعالية الأيونية تساوي حاصـــل ضـــرب الفعاليات الأيونية وتعرف بالشكل التالي :

$$(a\pm)^{D} = (a+)^{D+} . (a-)^{D-}$$

حيث إن : $v = v_+ + v-$

وهكذا لكلوريد الكادميوم :

$$(a\pm)^{3} = (a_+) . (a-)^{2}$$

عوض في المعادلة رقم (2) :

$$E = E' - \frac{RT}{2F} \ln (a\pm)^{3}$$

أو :

$$E = E' - \frac{3RT}{2F} \ln (a\pm) \qquad ... (3)$$

معدل الفعالية الأيونية ($a_\pm$) تتناسب مع معدل التركيز الجزيئي الجرامي الأيوني ($m_\pm$) وكذلك مع معدل معامل الفعالية الأيونية $\gamma_\pm$.

$$a_\pm = m_\pm \gamma_\pm \qquad ... (4)$$

حيث :

$$(m\pm)^{3} = (m_+) . (m-)^{2} \qquad ... (5)$$

عوض من المعادلة (4) في المعادلة (3) نحصل على :

$$E = E' - \frac{3RT}{2F} \ln m\pm \gamma\pm \qquad ... (6)$$

إذا تم تعين القوة الدافعة الكهربائية (e. m. f) للخليـــة بتراكيـــز مختلفـــة لمحلول كلوريد الكادميوم ومن معرفة الثابت E' يمكن حساب معدل معامل الفعالية الأيونية لكلوريد الكادميوم بتراكيز مختلفة باستعمال معادلة رقم (6) .

ويمكن حساب E من نتائج التجربة وبالطريقة التالية . يعاد ترتيب المعادلة رقم (6) على الشكل التالي :

$$E + \frac{3RT}{2F} \ln \gamma \pm = E' - \frac{3RT}{2F} \ln m \pm$$

أو :

$$E + \frac{6.909\,RT}{2F} \text{Log}\gamma_{+} = E' - \frac{2.303\,RT}{2F} \text{Log}\,(M\pm)^{3} \quad \ldots (7)$$

ويعبر عن معامل الفعالية بالشكل التالي :

$$\text{Log}\gamma \pm = 0.5\, z_{+}\, z_{-} \sqrt{I} + CI \quad \ldots (8)$$

حيث إن **z** و **a** عدد الشحنات المحمولة بواسطة الأيونات الموجبة والسالبة على التوالي و **C** ثابت .

عوض من المعادلة رقم (8) في المعادلة رقم (7) .

$$E - \frac{6.909\,RT}{2F}\sqrt{I} + \frac{6.909\,RT}{2F} CI = E' - \frac{2.303\,RT}{2F} \text{Log}(m_{\pm})^{3}$$

لمحلول كلوريد الكادميوم التركيز الجزيئي الجرامي في المذيب (**m**) .

$$m_{\pm} = m\, m_ = 2\,m$$

لذلك من المعادلة رقم (5) .

$$(m\pm)^{3} = 4\,m^{3} \quad \ldots (9)$$

الشدة الأيونية **I** للمحلول معطاة بالشكل التالي :

$$I = \frac{1}{2} \Sigma\,(C_{i}\, z_{i})^{2}$$

بإهمال الفرق بين التركيز المولاري والمولارتي ، فإن الشدة الأيونية لمحلول كلوريد الكادميوم ذات تركيز مولالي (**m**) معطى بالشكل التالي :

$$I = 3\,m \quad \ldots (10)$$

لذلك :

$$E - \frac{6.909\,RT}{2F}\sqrt{3m} + \frac{6.909\,RT}{2F} 3Cm = E' - \frac{2.303\,RT}{2F} \log\,(4m)^{3}$$

بإعادة الترتيب :

$$E - \frac{6.909RT}{2F}\sqrt{3m} + \frac{2.303RT}{2F} \log(4m)^{3} = E' \frac{6.909RT}{2F} 3Cm \quad \ldots (11)$$

برسم الجزء في الجهة اليسرى من المعادلة رقـــم (11) مـــع m ، عنـــد التراكيز المنخفضة نحصل على خط مستقيم والتقاطع هو 'E .

الأدوات والكيماويات :

قطب الكادميوم ، زئبق ، قطب الفضة – كلوريد الفضة ، مقيـــاس لقيـــاس فرق الجهد وملحقاته ، محلول 0.1 M كلوريد الكادميوم .

العملــــــي :

يحضر قطب الكادميوم المملغم وذلك بحك سطح قضيب الكادميوم بكميـــة قليلة من الزئبق بوجود حامض الهيدروكلوريك المخفف . يحضر قطب الفـــضة – كلوريد الفضة . ويغسل كلا القطبين بالماء المقطر ثم بمحلـــول 0.05M كلوريـــد الكادميوم ويحضر من تخفيف المحلول الأصلي .

تجمع مكونات الخلية وذلـــك بغمـــر الأقطـــاب فـــي محلـــول 0.005M كلوريد الكادميوم . وتقاس القـــوة الدافعـــة للخليـــة (e. m. f) بواســـطة مقيـــاس فرق الجهد . وتستعمل خلايا أخرى تحتوي على تراكيـــز مختلفـــة مـــن كلوريـــد الكادميوم ، وهي 0.0075 ، 0.01 ، 0.025 ، 0.075 ، 0.1M .

وتقاس القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلايا . يفضل أن تنجـــز التجـــارب باستعمال منظم حراري ؛ ولكن إذا كان الفرق في درجات الحرارة بـــين تجربـــة وأخرى يتراوح بين $1 - 2C^{o}$ فلا نحتاج إلى منظم حراري .

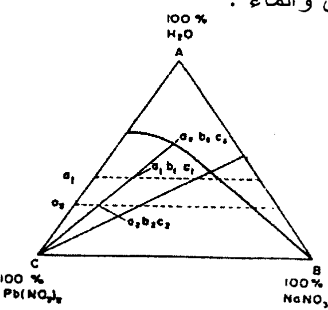
يرسم المقدار الموجود على الجهة اليـــسري مـــن المعادلـــة رقـــم (11) مع m ونعين 'E ومن هذه النتيجة ، نحسب $\pm\gamma$ بتراكيز مختلفة لكلوريد الكـــادميوم من المعادلة رقم (6) . ومن الرسم نحسب قيمة الثابت C مع إعطاء الملاحظـــات حول هذه القيمة .

التجربــــة رقــــم (٤٧)

إيجاد مخطط الصنف للنظام الثلاثي المتكون من مادتين صلبتين ومادة سائلة

النظريـــــة :

مخطط الصنف عند درجة حرارة ثابتة لنظام ثلاثي متكون مـــن مـــادتين صلبتين ومادة سائلة كما هو موضح في الشكل التـــالي للمـــواد التاليـــة: نتـــرات الصوديوم ونترات الرصاص والماء .

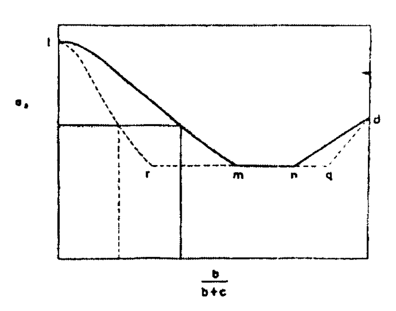


مخطط الطور للنظام الثلاثي المتكون من نترات الصوديوم ونترات الرصاص والماء تحت درجة ثابتة

الرموز **c , b , a** تدل على النسبة المئويـــة محـــسوبة بـــالحجوم للمـــاء ، نترات الصوديوم ونتـــرات الرصـــاص علـــى التـــوالي ، c_s , b_s , a_s هـــي قـــيم **c** , b_s **a** الموجودة على منحنـــى الذوبانيـــة رســـمت قـــيم **a** مـــع **b / (b + c)** لمجموعتين من النماذج المحضرة .

ولغرض التأكد من وجود طورين على الأقل عند اختيار النماذج تفحـــص النماذج أولاً للتأكد من أن الطور الأول مادة سائلة ، والطور الثاني علـــى الأقـــل

يكون مادة صلبة . في كل مجموعة يكون تركيز الماء a_2 , a_1 . ثابتـا المنحنيـان اللذان حصلنا عليهما يكونان مطابقين للخطوط **I mnd , I rqd** في الشكل التالي.



رسوم بيانية بين a_s و $\frac{b}{b+c}$ لمجموعتين من النماذج المحضرة

النموذجان المحضران $a_1\,b_1\,c_1$, $a_2\,b_2\,c_2$ لهما قيمة a_s نفسها كمـا هـو معين في شكل رقم (2) والتي تقع على خط التوصيل نفسه في شكل رقـم (1) وخط التوصيل يكون مشاركًا عند النقطة $a_s\,b_s\,c_s$. تعمل خطوط التوصيل ومنحني الذوبانية لهذا النظام حسب نظرية المثلثات المتشابهة .

$$\frac{a_s - a_1}{a_1 - a_2} = \frac{b_s - b_1}{b_1 - b_2} = \frac{c_s - c_1}{c_1 - c_2} \quad \ldots (1)$$

مـن هـذه المعادلـة يمكـن الحـصول علـى المجهـولين b_s , C_s . ونلاحظ أن قاعـدة الطـور للنظـام الثلاثـي عنـد درجـة حـرارة وضـغط ثابتين تختزل إلى الشكل التالي :

$$F = 3 - P$$

توجد نقطة ثابتة (F = 0) عند تقاطع فرعين مـن منحنيـي الذوبانيـة مطابقة إلى النماذج التي تحتوي علـى ثلاثـة أطـوار P = 3 مكونـات مثـل هذه النماذج تمثل بالخط **rmnq** الممثل بالشكل التـالي وفـي هـذه المنطقـة a_s لا تتغير مع $b / (b + c)$.

الأدوات والكيماويات :

منظم عند درجة حرارة 25°م ، 17 قنينة زجاجية ذات سداد سعة 60 مل ، و 17 دورق مخروطي سعة 50 مل و 17 ماصة سعة 5 مل و 17 سعة 10 مل ، نماذج نقية من نترات الصوديوم ونترات الرصاص .

مخطط الطور للنظام الثلاثي عند درجة حرارة ثابتة المتكون من مـــاء – نترات الرصاص – نترات الصوديوم .

العملـــــي :

تنظيف وتجفيف القنينات وكذلك ، الــدوارق المخروطيـــة والماصـــات . ثم يقاس 10 مل من الماء بواسطة ماصة ثم يوزن بصورة مضبوطة . وبعد ذلـــك تحضر مجموعتان من النماذج وتوضع داخل القنـــاني الزجاجيـــة ذات الـــسدادات كميات كل نموذج في موضعه كما الجدول التالي :

نترات الرصاص (جم)	نترات الصوديوم (جم)	حجم الماء (مل)	رقم القنينة
–	15	10	1
15	–	10	2
0.750	14.250	10	3
2.000	13.000	10	4
3.000 $[H_2O] = a_1$	12.000	10	5
7.000	8.000	10	6
11.000	4.005	10	7
13.500	1.505	10	8
27.725	2.280	10	9
24.360	5.650	10	10
8.000	22.000	10	11
13.000	17.000	10	12
16.000 $[H_2O] = a_2$	14.000	10	13
1.120	28.895	10	14
2.280	27.720	10	15
3.000	27.000	10	16
22.005	8.000	10	17

توضع القناني الزجاجية ذات السداد داخل المنظم الحراري عنـــد درجـــة 25°م لمدة ساعتين وبين فترة وأخرى ترج محتويات القناني .

يأخذ حجم (2) ، مل من محلول أحد النماذج بواسطة ماصـــات خاصـــة عملت بدرجات حرارة أعلى من 25°م لمنع ترسب البلورات الصلبة . يوضع هـــذا الحجم من المحلول في دورق مخروطي معلوم الوزن ، يسد الدورق ويوزن مـــع محتوياته مرة ثانية .

تعاد هذه الطريقة لكل النماذج باستعمال لكـــل نمـــوذج دورق مخروطـــي وماصة بحيث يكونان نظيفين ومجففين . تسخن الـــدوارق التـــي تحتـــوي علـــى النماذج تقريبًا أقل بقليل من 130م لغرض إزالـــة المـــاء . تـــسد وتبـــرد داخـــل المجففة ويعاد وزنها .

الوزن المفقود نتيجة التسخين يمثل النسب المئوية وهـــي قـــيم a_s يرســـم منحنيان بين a_s , $b / (b + C)$ للقيمتين a الثابتين أي a_1 , a_2 نحصل من الرســـم على a_1 b_1 c_1 وأيضًا a_2 b_2 a_2 لعدد قيم a_s وهذه القيم تعوض بالمعادلة رقم (1) لغرض تعيين قيم b_s , C_s .

ولابد أن نلاحظ عندما ($a + b + c$) تساوي مائة بالمائة ، يمكن معرفـــة قيم $b + c$ عند أية قيمة لـــ a وبمعرفة الجزء $b (b + c)$ فإن القيم المفصولة c , b يمكن تعيينها . عند رسم قيم المجاميع a_s b_s c_s على المخطط للنظـــام الثلاثـــي نحصل على منحنى الذوبانية .

التجربـــة رقـــم (٤٨)

تعيين تغير ثابت السرعة مع تركيز العامل المساعد

النظريـــــة :

الطريقة التي ذكرت هي لتعين ثوابت الســرع للتفــاعلات مـــن الدرجـــة الأولى أو التفاعلات الوهمية من الدرجة الأولى حيــث إن الاتـــزان أو القـــراءات النهائية للتفاعلات غير معلومة (I) لمثل هذه التفاعلات . إذا كانـــت $x_3 . x_2 . x_1$ إلخ تمثل الخـــواص الفيزيائيـــة المناســـبة فـــي أوقـــات $t_3 . t_2 . t_1$ إلـــخ . فـــإن سرعة التفاعل تكتب بالشكل التالي :

$$(x_1 - x_\alpha) = (x_o - x_\alpha) e^{-kt_1} \qquad \dots (1)$$

حيث إن x_α , x_o القياسات الفيزيائية لوقت $t = 0 . t = \infty$ على التـــوالي إذا أخذنا مجموعة ثانية من القراءات بعد زيادة ثابتة من الوقت يـــساوي Δt- بحيـــث x_3 , x_2 , x_1 الخ هي قياس الخواص الفيزيائية عند وقت $t_3 + \Delta t , t_2 + \Delta t , t_1 +$ Δt الخ فإن :

$$(x_1 - x_\alpha) = (x_o - x_\alpha) e^{-k'(t_1 + \Delta t)} \qquad \dots (2)$$

وعند التعويض من المعادلة رقم (2) في معادلة رقم (1) نحصل على :

$$(x_1 - x_1) = (x_o - x_\alpha) e^{-k't} (1 - e^{-k\Delta t}) \qquad \dots (3)$$

أي إنه :

$$k't_1 + \ln (x_1 - x_1) = \ln [(x_o - x_\alpha) (1 - e^{-k\Delta t})] \qquad \dots (4)$$

كما أن :

$k t_1 + \ln (x_1 - x_1) =$ ثابت

تكتب المعادلة بشكلها العام على النحو التالي :

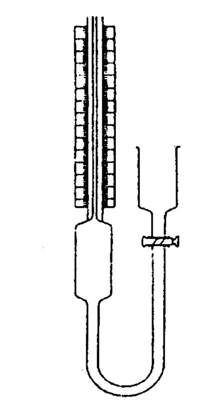
$\ln (x_n - x_n) = - kt_{in} +$ ثابت

وعند الرسم $\log (x_n - x_n)$ مع t_n نحصل على خط مستقيم والميل يساوي $k / 2.303$ يجزأ الكحول ثنائي الأسيتون بواسطة عامل مساعد قاعدي فإن التفاعل الوهمي من الدرجة الأولى يعتمد على تركيز الكحول ثنائي الأسيتون المرفوع للقوة الأولى وكذلك تركيز أيون الهيدروكسيد المرفوع للقوة الأولى .

فــإذا بقــى تركيــز أيــون الهيدروكــسيد ثابتًــا خــلال التفاعــل فــإن الخواص الفيزيائية المناسبة يمكن اتباعها للتفاعل ، أمـــا الحجـــم فـــيمكن قياســـه بواسطة مقياس تمدد السوائل . يفحص التفاعل عند تراكيز مختلفـــة لهيدروكـــسيد الصوديوم وتعين $k / [NaOH]$.

الأدوات والكيماويات :

جهاز لقياس تمدد السوائل كما في الشكل التالي، منظم حراري عند درجـــة 25'C ، كانتوميتر مقياس متري . ساعة توقيت ، الكحول ثنائي الأسيتون ، محاليل من هيدروكسيد الصوديوم ذات تراكيز 0.5N , 0.2N , 0.1N .



جهاز لقياس تمدد السوائل

العملـــــي :

ينظف مقياس تمدد السوائل فيجفف ثم يثبت على المقياس المتـــري تغمـــر بصلة الجهاز في المنظم الحراري عند درجة حرارة **25'C** ويوضع **35** سم^3 مـــن محلول **0.1N** هيدروكسيد الصوديوم بواســـطة ســـحاحة داخـــل دورق زجـــاجي ويوضع داخل المنظم الحراري . بعد فترة خمس دقائق يضاف للـــدورق بواســـطة ماصة **2** سم^3 من الكحول ثنائي الأسيتون .

تمزج مكونات الدورق ثم يسكب داخل قمع الجهاز . يفتح الصنبور ونـــدع كمية قليلة من المحلول بالمرور داخل البوصلة ثم داخـــل قمـــع الجهـــاز . يـــسد الصمبور عندما يكون مستوى السائل عند أسفل المقياس .

نلاحظ موقع مستوى السائل بواسطة الكاثتومتر ويسجل كل خمس دقـــائق ولغاية **15** دقيقة تؤخذ مجموعة أخرى من القرارات لغاية **30** دقيقـــة أي إن **45 =** **Δt** دقيقة .

خلال فترة **15** دقيقة نحصل على المجموعـــة الأولـــى مـــن الملاحظـــات باستعمال هيدروكسيد الصوديوم كعامل مساعد ثم تؤخذ القرارات لهذه المجموعـــة لكل نصف دقيقة ولمدة دقائق أي إن **Δt = 5** دقائق.

وعند قياس الخواص الفيزيائية يزداد الحجم خلال التجربة. والمعادلة رقـــم (**1**) تطرح من المعادلة رقم (**2**) والنتائج تسجل في جدول تحت العناوين التالية .

| تركيز NaOH | t_n | x_n | x_n | $Log (x_n - x_n)$ | k | $\frac{k}{[NaOH]}$ |

وأخيرًا يرسم منحنى بين ثابت السرعة وتركيز أيون الهيدروكسيد .

التجربـــة رقـــم (٤٩)

تعيين ثابت السرعة بطريقة قياس التيار

النظريـــــة :

التفاعل السريع

$C_2H_5NO_2 + OH^- \rightarrow C_2H_4NO_2^- + H_2O$

تمثل سرعة التفاعل بالشكل التالي :

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = k\,[C_2H_5NO_2]\;[OH^-] \qquad \ldots (1)$$

أي إنه :

$$k = \frac{-d[OH]/dt}{C_2H_5NO_2\,[OH^-]} \qquad \ldots (2)$$

لدراسة حركة هذا التفاعل نسمح بمرور تيار خلال محلول مائي يحتــوي على كلوريد البوتاسيوم وناتيروايتان إلى أن تصبح قيمة **pH** ثابتة .

وعند هذه النقطة نحصل على حالة الاستقرار وإن سرعة إنتـــاج أيونـــات الهيدروكسيد من التحلل الكهربائي يساوي سرعة استهلاك أيون الهيدروكسيد مـــن التفاعل .

ومن قانون التحلل الكهربائي .

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = \frac{I}{Fv} \qquad \ldots (٣)$$

I حالة اتزان التيار **v** حجم محلول الكاتوليت باللترات (أي حجــم ســـائل التحلل المجاور للكاثود) يعين تركيز أيون الهيدروكسيد من قيمة **pH** فـــي حالـــة الاستقرار من العلاقة التالية :

$$\text{Log}\,[OH^-] = pH - 14 \qquad \ldots (4)$$

يبقى تركيز أيون نايتروايتـــان ثابتًــا أي إنـــه موجـــود بكميـــات كبيـــرة خلال التفاعل . يحسب ثابت سرعة التفاعل بعد تعين قيمـــة الكميـــات الموجـــودة على الجهة اليمنى من المعادلة رقم (2) .

الأدوات والكيماويات :

جهاز لقياس الحموضة (أي نوع) ، وأقطاب أي قطب زجاجي ، وقطـــب الكالوميل ، مللي أميتر ، مقاومة متغيرة ، قطب البلاتين السالب أسطواني الـــشكل مغطى بالكتان الرقيق .

وكذلك سلك البلاتين ملحوم داخل أنبوب مليء بـــالزئبق ، راتـــنج لتبـــادل الأيونات الموجبة نوع ديواكس **AG 50 wx8 (2)** ، غشاء تبادل الأيون الموجـــب نوع نبتون **(R – 6) (3)** .

وأيضا محرك مغناطيسي ، أنبوب زجـــاجي **12** ســـم^3 × **1.5** ســـم^3 كـــم مطاطي للأنبوب الزجاجي بيكر سعة **400** سم^3 ، كلوريد الصوديوم تركيز **4M** ، هيدروكـــسيد الـــصوديوم تركيـــز **0.5 M** ، كلوريـــد البوتاســـيوم تركيـــز **1M** كلوريد البوتاسيوم ونايتروايتان يثبـــت القـــرص فـــي إحـــدى نهايـــات الأنبوبـــة الزجاجية بواسطة الكم المطاطي .

يوضع الراتنج في **1M** كلوريد البوتاسيوم وهو يشبه سائلاً يحتوي علـــى مادة عالقة صلبة وتؤخذ كمية كافية من هذا السائل وتوضع داخل الأنبوبة بحيـــث تمتلئ إلى ثلاثة أرباعها القطب الموجب وهو عبارة عن سلك من البلاتـــين يعلـــق داخل السائل الذي يحتوي على المواد العالقة .

العملـــــي :

يقطع قرص من غـــشاء تبـــادل الأيـــون الموجـــب ملائـــم إلـــى قطـــر نهاية الأنبوب الزجاجي يحـــول الغـــشاء والـــراتنج مـــن الـــشكل الهيـــدروجيني

إلى شكل الصوديوم بالطريقة التالية . يوضع الغشاء والراتنج في بيكر وتضاف زيادة بمقدار 40 مرة من محلول 4M كلوريد الصوديوم (الزيادة بمقدار 40 مرة تكافئ الصوديوم وأيضًا تعتبر مكافئة إلى الهيدروجين في الراتنج والغشاء) .

وتضاف كمية من M 0.5 هيدروكسيد الصوديوم لجعل السائل متعادلاً بصبغة المثيل البرتقالي ونرجه لمدة 5 دقائق . يعاير مرة ثانية المزيج بإضافة كميات أخرى من هيدروكسيد الصوديوم .

يستمر بالعملية إلى أن يبقى لون الدليل أصفر خلال الرج لمدة 5 دقائق . يسكب المزيج ويغسل إلى أن ينتهي الكلور .

يحضر محلول مائي ذو تركيز 0.1 مول / لتر بالنسبة إلى النايترو إيثان مول / لتر بالنسبة إلى كلوريد البوتاسيوم . يقاس حجم مضبوط 250 سم^3 من المحلول يوضع في بيكر سعته 400 سم .

ثم تغمر الأقطاب في المحلول وأيضًا قطب البلاتين المغطى بالكتان الخفيف . الأنبوبة الزجاجية داخل الكاتوليت وأيضًا يغمر القطب السالب الأسطواني الذي يحتوي على الكتان الخفيف .

نستخدم فولتية مقدارها 10 – 20 فولت بين القطب الموجب والسالب وتضبط الفولتية بحيث الملي ميتر المربوط على التوالي مع الخلية يسجل تيار مقداره 20 : 80 ملي أمبير .

نلاحظ الزيادة في الاستقرار من خلال قراءة مقيـــاس الحموضــــة ، تعـــاد الفولتية بحيث نصل إلى الشروط المطلوبة بسرعة عنـــدما يكـــون التيـــار ثابتـــا وقيمة **pH** ثابتة .

يمكن الحصول على مجموعة من قيم **k** بتغير الفولتية مع ملاحظة قراءات المللي ميتر وكذلك قراءات **pH** عند حالة الاستقرار . ونلاحظ أيضًا استعمال التيار القليل ليمنع انتشار التفاعل .

التجربـــة رقـــم (٥٠)

تعيين ثابت السرعة بواسطة فرق الجهد

النظريـــــة :

التفاعـــل بـــين بـــايبردين و 2 : 4 – ثنـــائي نـــايتروكلورو بنـــزين يحدث بخطوتين :

$$O_2N-C_6H_3(NO_2)-Cl + H-N\bigcirc \rightarrow O_2N-C_6H_3(NO_2)-\overset{+}{N}(H) + Cl$$

$$O_2N-C_6H_3(NO_2)-\overset{+}{N}(H)\bigcirc + Cl^- + H-N^-\bigcirc \rightarrow O_2N-C_6H_3(NO_2)-N\bigcirc + \bigcirc NH_2^+Cl^-$$

معادلة السرعة للتفاعل الأول وهو تفاعل بطئ تمثل بالشكل التالي :

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)(b-2x) \qquad \ldots(1)$$

التراكيـــز الابتدائيـــة لكـــل مـــن 2 : 4 ثنـــائي نـــايتروكلورو بنـــزين وبـــايبردين علـــى التـــوالي و x عـــدد مـــولات 2 : 4 – ثنـــائي نـــايتروكلورو بنزين والذي يتفاعل بعد وقت من الزمن يـــساوي إذا كـــان التركيـــز الابتـــدائي لمادة 2 + 4 - ثنائي نايتروكلورو بنـــزين يـــساوي نـــصف تركيـــز البـــايبردين فإن المعادلة رقم (1) تختزل إلى :

$$\frac{dx}{dt} = 2K\,(a-x)^2 \qquad \ldots(2)$$

بتكامل المعادلة رقم (2) نحصل على :

$$\frac{1}{a - x} = 2Kt + C$$

حيث إن C ثابت تكامل المعادلة .

لتوضيح التفاعل يمكن تعين x وذلك بتعين تركيز الكلور بعد وقت يساوي t بطريقة التسحيح لإيجاد فرق الجهد برسم 1 / (a – x) مع t نحصل علـــى خـــط مستقيم والانحدار يساوي 2k .

الأدوات والكيماويات :

منظم حراري عند درجـــة حـــرارة 25°C ثلاثـــة دوارق مدرجـــة ســـعة 500 سم^3 ماصة سعة 25 سم^3 . جهاز لقياس الحموضة من نوع بـــأي ســـحاحة . ستة بيكرات قطب زجاجي .

قطب الفضة – كلوريد الفضة ، قنيتتين وزنتين 2 : 4 ثنائي نـــايتروكلورو بنزين بايبردين 95 بالمائة إيثانول 0.5N حامض الكبريتيك .

العملـــــي :

يملأ الدورق المدرج سعة 500 ســـم^3 إلـــى حـــد العلامـــة بالإيثـــانول . ويوضع داخل المنظم الحراري عند درجة 25°C ولمـــدة 15 دقيقـــة ثـــم يـــسحب 25 سم من الإيثانول.

تـــوزن كميـــات مـــن 2 : 4 ثنـــائي نـــايتروكلورو بنـــزين بحيـــث عند إذابتها وتخفيفها إلى 500 سم^3 . تعطينا محاليل ذات تراكيز 0.04M , 0.02M على التوالي .

يضاف 2 : 4 ثنائي نايتروبنزين – ميثانول أن يصل إلى حالـــة الاتـــزان الحراري عندئذ نضيف البايبرين إلى المحلول، والمواد الملتـــصقة يمكـــن غـــسلها

بالميثانول المتبقي حوالي **25** سم^3 . نلاحظ وقت إضافة البايبردين تحرك المحلول بشدة ونكمله إلى العلامة عند الضرورة بالميثانول .

وبعد دقيقة تقريبًا من وقت المزج يسحب حوالي **25** سم^3 من المزيج المتفاعل وبسرعة نضيفه إلى **15** سم^3 من **0.5N** حامض الكبريتيك حيث إن الحامض يوقف التفاعل حالاً . نلاحظ الوقت عند إضافة نصف كمية النموذج إلى حامض الكبريتيك .

نسحب نماذج أخرى سعة **25** سم^3 في فترات مختلفة وتجرى عليه الطريقة السابقة نفسها . فترة الأوقات التي تؤخذ من وقت مزج المحاليل هي: **1 , 5 , 10 , 20 , 40 , 50 , 80 , 100 , 120 , 140** دقيقة .

يعين تركيز أيون الكلور لكل محلول وذلك بمعايرته مع محلول **0.02N** نترات الفضة . يغمر القطب الزجاجي قطب الفضة – **كلوريد الفضة في النموذج ويربطان بجهاز قياس الحموضة . نستمر بإضافة محلول نترات الفضة إلى أن** نلاحظ التغير الملموس في فرق الجهد . **تعتبر هذه النقطة نهاية المعايرة .**

لغرض الحصول على نقطة النهاية بصورة مضبوطة يحضر ثلاثة مخاليط للتفاعل ، وتجرى التجربة مرتين لكل حالة فلو كان عندنا ثلاثة نماذج يجرى على النموذج الأول تعين تقريبي لنقطة النهاية أما النموذجان الآخران فتعين نقطة النهاية لهما بصورة مضبوطة .

التجربــة رقــم (٥١)

تعيين ثابت السرعة بطريقة قياس الاستقطاب

النظريــــة :

يعبر عن سرعة التفاعل بوجود الحامض كعامل مساعد بالشكل التالي :

$HCOOH$ + 1- ميثانول $\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}$ H_2O + فورمات 1- مثيل .

أو :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2x^2 \qquad \dots (1)$$

حيــث إن a و b التراكيــز الأوليــة للميثــانول وحــامض الفورميــك بعــد وقــت يــساوي t . k_2 و k_1 ثابــت الــسرعة فــي الاتجــاه الأمــامي العكسي على التوالي .

أي إن ثابت الاتزان يكون :

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_e}{(a-x_e)(b-x_e)} \qquad \dots (2)$$

x_e تركيز 1- ميثانول وحامض الفورميك عند حالــة الاتــزان و k ثابــت الاتزان للتفاعل . بتعويض k_2 من المعادلة رقم (2) في معادلة رقم (1) .

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - \frac{k_1(a-x_e)(b-x_e)^2}{e^2} \qquad \dots (3)$$

بالتكامل ، تصبح المعادلة رقم (3) بالشكل التالي :

$$t + C = \frac{2.303\ x_e}{k_1\ [2ab - (a+b)x_e]} \log \frac{x - x_e\ / \{(a+b)/ab]x_e - 1\}}{x - x_e} \qquad \dots (4)$$

تقدر قيمة الثابت C باستعمال الشروط التالية $x = 0$ عندما $t = 0$.

عوض القيمة C في المعادلة رقم (4) نحصل على :

$$t = \frac{2.303\ x_e}{k1\ [\ 2ab - (a+b)x_e\ ]} \log \left[\left(\frac{x - x_e\ /\ \Lambda}{x - x_e} \right) (\Lambda) \right] \qquad \dots (5)$$

حيث إن :

$$A = \left(\frac{a + b}{ab} \right) x_e - 1$$

يمكن متابعة سلوكية هذا التفاعل بواسطة طريقة قياس الاستقطاب . وأيضًا يمكن ملاحظة درجة الدوران α لمزيج التفاعل عند أوقات مختلفة .

وحتي يمكن لغرض استعمال قراءات قياس الاســتقطاب مباشــرة تحــور معادلة رقم (5) بحيث تمثل بقراءات $\alpha - \alpha_e$ بدلاً من لوغارتمات x و x_e . وهذا يقودنا إلى :

$$t = \frac{2.303\ x_e}{k_1\ [2ab - (a + b)\ x_e\ ]} \log \left(\frac{D - \alpha}{\alpha - \alpha_e} \right) (A) \qquad \dots (6)$$

وتعين قيمة k_1 من رسم $\log [(D - \alpha) (\alpha - \alpha_e)]$ مع t ، حيث :

$$D = /[\alpha]_F \qquad \frac{1\ [\alpha]_F (\omega_F - \omega) - \alpha_e}{[\ (a+b)\ /\ ab\ ]\ x_e\ - 1}$$

$$a = \frac{\omega_F}{W} \cdot \frac{1000\,d}{M_F} \ .\ b = \frac{\omega}{W} \cdot \frac{1000\,d}{M_F}$$

$$x_e = \frac{/[\alpha]_F\ (\ \omega_F\ /\omega) - \alpha_e}{(1/1000\,d)\{M_F\}[\alpha]_F - M_M\ [\alpha]m\}}$$

حيث إن : d = كثافة المحلول المتزن (مول / لتر) .

1 = طول أنبوب قياس الاستقطاب (ديسم) .

ω_F = وزن فورمات 1- مثيل . ω_M = وزن 1- ميثانول .

ω_W = وزن الماء . W = وزن المحلول الكلي

$[\ \alpha\ ]$ = الدوران النوعي (الرمز الذي يستعمل كدليل كذلك لــ ω) .

$[\ M\ ]$ = الوزن الجزيئي (الرمز الذي يستعمل كدليل لذلك لــ ω) .

وأيضًا تعين k_1 من العلاقة التالية :

$$k1 = \frac{2.303\,(\text{الانحدار})}{2ab - (a-b)\,x_e}$$

ونجد أن الدوران النوعي لفورمات 1- مثيل و 1- ميثانول تحت الشروط الخاصة للتجربة توضع بالشكل التالي :

$$[\alpha]_F^D = -70.0, [\alpha]_M^D = -43.0$$

كما يسمح باستعمال القيم المطلقة للدوران بدلاً من القيم الحقيقية السالبة لذلك جميع الحسابات تشمل على نسب الاختلاف في الدوران .

ويمكن تلافى الخطأ الحادث باتباع النقاط التالية :

١- عدم قياس الدوران النوعي لفورمات 1- مثيل في محلول حامض الهيدروكلوريك بسبب التحلل الذي يحدث . القيمة التي تستعمل هي لمحلول فورمات 1- مثيل في المحلول المائي لكحول بيوتيل ثالثي .

٢- عدم حدوث تغير في الكثافة خلال التفاعل .

الأدوات والكيماويات :

جهاز قياس الاستقطاب ، دورق التفاعل سعة 250 سم^3 ، بكنوميتر ، منظم حراري عند 25^{o}م ، نموذج نقي من فورمات 1- مثل ، حامض الهيدروكلوريك المركز ، كحول بيوثيل ثاني ومحلول N 0.1 هيدروكسيد الصوديوم .

العملي :

يحضر محلول كحول بيوتيل ثالثي ومحلول مائي من حامض الهيدروكلوريك بإضافة كمية موزونة من محلول حامض الهيدروكلوريك إلى كمية موزونة من كحول بيوثيل ثالثي .

باستعمال نسبة 18 سم^3 من محلول حامض الهيدروكلوريك 9 إلى سم^3 من كحول بيوثيل ثالثي يسمح مزيج من الكحول – ماء – حامض الهيدروكلوريك

مع محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم . تركيز الحامض في المزيج الناتج من التفاعل النهائي يساوي تقريبًا **0.37** مول / لتر .
ولكي يتم تحضير فورمات **1-** مثيل نتبع الطريقة التالية :

يوضع **1-** ميثانول (**340** جم) ، حامض الفورميك (**225** جم) (**98 = 100** / بالمائة) وطولوين (**150** سم) في دورق مدور القاعدة سعته **2** لتر ويقطر مع إرجاع البخار إلى الحالة السائلة ولمدة ساعتين في حمام بخاري . يقطر هذا المزيج باستعمال حمام بخاري إلى أن تصبح سرعة التقطير بطيئة .

عند هذه الحالة تصبح نقطة الأيزوتروب للطولوين والماء عند درجة **90 – 95°** . بعدها نستعمل حرارة مباشرة لإزالة الأيزوتروب للماء وحامض الفورميك الذي يغلي عند درجة **107°**م . عند هذه الحالة تنقل المواد المتبقية إلى دورق التقطير الذي سعته **500** سم^3 وتقطر .

تغلى المواد الناتجة من التقطيريين **219 – 229°**م (**730** ملم ضغط) واحتفظ بالمواد الناتجة . إذا أردت . أجر عملية التقطير الجزيئي تحت ضغط منخفض الناتج حوالي **86 – 87** بالمائة . $D_{25}^{25} = 0.9329$

$$(\alpha)_{25}^{D} = -79.1 \quad , n_{25}^{D} = 1.488$$

يحضر جهاز الاستقطاب الذي يستعمل حسب التعليمات المعطاة من المصنع .

يوضع **5** سم^3 من فورمات **1-** مثيل بواسطة ماصة داخل الجزء الوسطي من دورق التفاعل المعلوم وزنه . يسد الدورق ويوزن مع محتوياته يوضع **10** سم من مزيج كحول بيوثيل ثالثي – ماء – حامض الهيدروكلوريك من الماصة داخل الجزء الخارجي من الدورق ويعاد وزنه .

يعلق دورق التفاعل داخل المنظم الحراري عند **25°**م . وخلال الانتظار للوصول إلى الاتزان الحراري تسجل نقطة

الصفر لأنبوب الاستقطاب الفارغ . يزال الدورق من المنظم الحراري تمزج مكونات الدورق مع ملاحظة وقت المزج ثم يوضع داخل أنبوب الاستقطاب إلى حد علاقة التخصر .

تؤخذ قراءات الاستقطاب كل **10** أو **15** دقيقة . ويسجل الوقت لكل قياس . عندما يبطئ التفاعل تؤخذ القراءات بين ساعة إلى **1.5** ساعة نحصل على حالة الاتزان عندما نحصل على قراءات ثابتة بعد وقت حوالي **2** إلى **3** ساعات ، ونعين كثافة المحلول المتزن بواسطة البكنوميتر وبعدها يعين الثابت k_1 .

تضاف كمية أخرى من الدايوكسان (**74** سم^3) إلى دورق مدرج سعته **250** سم . وبعد ذلك تضاف **12.8** سم^3 من **0.1M** حامض الهيدروكلوريك و **38.3** سم من الماء المقطر إلى الدورق سعته **250** سم^3. يرج الدورق ويوضع داخل المنظم الحراري عند درجة حرارة **40**^{o}م ولمدة ساعة واحدة .

حجم مقاس (**2.5** سم^3) من محلول الدايوكسان ومحلول فنيل اليل . الكحول يضاف إلى محلول الدايوكسان الحامضي . يرج الدورق بشدة في داخل المنظم الحراري يسحب جزء من المحلول **1** سم^3 بواسطة الماصة .

يوقف هذا التفاعل بإضافة **5** سم^3 من محلول خلات الصوديوم إلى الجزء الذي سحب بواسطة الماصة مع ملاحظة الوقت . يعين امتصاص المحلول عند **2500A^o** .

تعاد هذه العملية عدة مرات ولفترة **45** دقيقة . تعمل العملية الأخيرة بعد **24** ساعة من بدء التفاعل .

يحسب الامتصاص الجزيئي للمحلول من المعادلة رقم **(1)** وكذلك يحسب ثابت السرعة من المعادلة رقم **(2)** .

يحضر فنيل اليل الكحول بالإضافة البطيئة لفنيل بروميد المغنسيوم في الأيثر إلى محلول الأكرالدهايد في الأيثر عند **0**°م ، التحلل مع محلول مائي مشبع من كلوريد الأمونيوم، يزال المذاب ، ويبقى بواسطة التقطير ويلاحظ أن :

b.p. °م53 – 54c / 0.15mm ; $n_B^{14.50}$ = 1.564

التجربة رقم (٥٢)

تعيين امدصاص الغازات بطريقة ميزان ماكبن وباكر

النظرية :

إن تعبير برونر ، أميت وتيلر **(1) (B.E.T** عند درجة حرارة ثابتة **)** يعتبر تعبيرًا معقدًا نسبيًا ولكنه الطريقة الوحيدة والجيدة للامدصاص . استخلصت هذه المعادلة بفرض تكون عدة طبقات من الجزيئات على سطح المادة الممدصة .

المعادلة تعبر بالشكل التالي :

$$\frac{P/P_O}{x\,[1-(P/P_O)]} \quad \frac{1}{x_m c} + \frac{c-1}{x_m} \cdot \frac{P}{P_O} \qquad \ldots (1)$$

حيث إن **x** وزن البخار الممدص لكل جرام من المادة الممدصة عند الضغط الجزيئي **P** , **P^o** ضغط البخار المشبع للمادة التي تمدص عند درجة حرارة التجربة **x_m** وزن البخار بالجرامات اللازمة لتكوين طبقة أحادية من الجزيئات على السطح . و **c** ثابت نسبة إلى حرارة التكثيف .

وتعيين كمية البخار الممدص عند ضغوط مختلفة بواسطة ميزان ماكبن وباكر . مع ملاحظة التمدد الحادث في الحلزون مع نوع كوارتز نسبة إلى الزيادة في وزن المسحوق والذي يحدث الامدصاص عليه . يوضع المسحوق داخل دلو صغير من الزجاج ويربط الحلزون في النهاية.

من معادلة رقم **(1)** عند رسم **$(p / p_o) / x (1 - p / p_o)$** مع **$p / p_o$** نحصل على خط مستقيم والانحدار يساوي **$(c - 1) / x_m c$** والتقاطع **$1 / x_m c$** ،

ونحصل على قيمة x_m من هذه النتائج وكذلك تحسب المساحة السطحية للمسحوق **s** من المعادلة رقم **(2)** .

$$S = \frac{aN\,x_m}{M} \ {}^{o}A^{2}g^{-1} \qquad \dots (2)$$

حيث إن **a** مساحة المقطع العرضي الجزيئي للمـــادة الممدصـــة ، عـــدد أفوجادرو و **m** الوزن الجزيئي للمادة الممدصة .

الأدوات والكيماويات :

أجهزة زجاجية كما مبين في الشكل السابق ، مضخة التفريغ الانتـــشاري ، ورَحَوية ، مانوميتر متصل بمقياس من نوع مكلود بيراني ، كاثوميتر ، حلزون من نوع الكوارنز ذي حاسية **20** سم لكل جرام ثقل ، ماص تيلد ، سلكاجيل ، وبنزين .

العملـــــي :

يربط حلزون الكوارتز الكلاب زجـــاجي **A** بعـــد إزالـــة الغطـــاء C_1 . بعد إزالة الأنبوب C_2 يربط دلو صغير **B** مـــن الجهـــة الثانيـــة مـــن الحلـــزون بواسطة خـــيط مـــن النـــايلون . هـــذا الحلـــزون **S** والـــدلو الـــصغير يحاطـــان بمعظم حراري مناسب .

ترتب الأجهزة بحيث تعزل المجموعة الزجاجية عن مجموعة نظام الضخ بحيث إن أحد الجوانب يحتوي على العامود الحاوي على الحلـــزون . مـــانوميتر ومقياس مكلويد والجانب الآخر يحتوي على مجموعة التقطير والحاوي على B_3 , B_1 , B_2 و B_4 .

وأخيرًا عندما تجمع الأجهزة .

(أ) يدرج الحلزون بقياس التمدد من معرفة الوزن المضاف إلى الدلو **B** .

(ب) تفتح جميع صنابير التفريغ ويفرغ الجهاز ، بحيث نحصل على النهاية على التفريغ قيمته 10^{-4} ملم زئبق . نستعمل أولاً المضخة الرحوية لنحصل على تفريغ 10^{-4} ملم زئبق.

وبعدها يربط الجهاز بمضخة التفريغ الانتشاري للحصول على التفريغ النهائي 10^{-2} ملم زئبق أو أقل بقليل من هذه القيمة . قبل استعمال مضخة التفريغ الانتشاري تفحص الأجهزة بواسطة ملف تيسلا للتأكد من عدم وجود أي تسرب .

(ج) للتقطير الفراغي تسد الصنابير T_1 , T_2 . T_3 , T_4 و T_5 تزال البوصلة B_1 من مكانها وتملأ بالبنزين ثم يعاد ربطها بالجهاز . والدورق الحاوي على النتروجين السائل يوضع حول البوصلة B_1 . تفتح الصنابير T_5 و T_3 وتسد المضخات .

عندما نحصل على تفريغ جيد يسد الصنبور T_3 الدورق الحاوي على سائل النتروجين يوضع حول البوصلة B_2 أو B_3 . عندما يقطر كل السائل من B_1 يسد الصنبور T_5 ويفتح الصنبور T_3 لغرض إزالة جميع الهواء المذاب في البنزين .

يزال هذا الهواء بواسطة نظام التفريغ . يسد الصنبور T_3 ويصبح المستودع B_4 مملوء بالبخار عندما يزال سائل النتروجين .

(د) بعد إدخال الهواء يزال الدورق C_2 ويوضع 0.25 جم من السلكاجيل داخل الدلو الزجاجي B . العمود الحاوي على النابض يضخ إلى الخارج بسد الصنابير T_1 , T_2 , T_3 , T_4 و T_5 مع فتح الصنبور T_1 .

بعد الوصول النهائي للضغط 10^{-4} ملم زئبق ، نلاحظ تمدد الحلزون (النابض) ونحسب وزن المادة الممدصة بعد طرد جميع الغازات .

يسد الصنبور T_1 ويسمح بدخول بخار البنزين إلى العمود بفتح الـــصنبور T_4 . وبعدها نسمح بدخول حجوم صغيرة مـــن البخـــار إلـــى العمـــود ونحـــسب درجة الامدصاص من ملاحظة تمدد النابظ .

نحصل على الوزن الحقيقي للامدصاص x من منحنى التدرج الأصـــلي . يسجل ضغط البخار p على المانوميتر لكل امدصاص . وأن ضغط البخار المشبع للبنزين p_o معروف عند درجة حرارة التجربة .

يرسم $(p / p_o) / x(1 - p / p_o)$ مع p / p_o نحصل على خـــط مـــستقيم ومنه نحسب الانحدار والتقاطع . وبعدها تحسب قيمة x_m وأيضًا تحـــسب مـــساحة السطح (S) للسلكاجيل من المعادلة رقم (2) لذا مساحة المقطع العرضـــي لجزيئـــة البنزين عند درجة $32A^o$.

ويلاحظ أننا لا نحصل على قيم صحيحة لمساحة السطح مـــن امدصـــاص البنزين (4) بسبب احتمال الترابط بين المادة الممدصة والمادة التـــي تمـــدص . أو احتمال بلمرة البنزين . أما النتائج المقنعة فنحصل من امدصاص النتروجين عنـــد درجة حرارة النتروجين السائل .

التجربـــة رقـــم (٥٣)

تعيين العلاقة بين الشد السطحي والتركيز للمحاليل

النظريـــــة :

الامتزاز الموجب للمذاب بواسطة مادة ممتزة مناسبة يقلـــل مـــن التـــوتر السطحي أو الشد السطحي البيني . أما الامدصاص السالب للمذاب (مثل الأملاح) فإنه يسبب زيادة في التوتر .

وكحالة خاصة للمحاليل المخففة للمواد ذات السطح الفعال غير الأيـــوني . العلاقة بين التركيز . الامتزاز والتغير في التوتر معطاة بمعادلة جبس للامتزاز .

$$\Gamma = \frac{-\,ad\,\gamma}{RT\,da} \cong \frac{-\,cd\,\gamma}{RT\,dc} \qquad \ldots (1)$$

حيث إن Γ كتلة المذاب الممدصة في وحدة مساحة السطح من المحلول ذي التركيز c (فعالية a) الشد السطحي v . لذلك يقاس التوتر السطحي للسائل عنـــد درجة حرارة ثابتة ولتراكيز مختلفة . تعين $d\gamma / dc$ لأي تركيز من مماس المنحني وذلك برسم γ مع Γ ، أما القيم المختلفة Γ فتعين من المعادلة رقم (1) .

$$A = \frac{1}{N\Gamma_{Lt}} \qquad \ldots (2)$$

N عدد أفوجادرو .

يعـــين التـــوتر الـــسطحي بواســـطة جهـــاز لقيـــاس التـــوتر مـــن نوع ديونوي (du Nouy) مـــع تعيـــين قـــوة الـــسحب علـــى حلقـــة البلاتـــين نتيجة التوتر السطحي بواســـطة ميـــزان التـــوائي (قيـــاس مجـــالات القـــوة) .

القوة العازلـــة تتناســـب مـــع التـــوتر الـــسطحي أي التـــوتر الـــسطحي البينـــي بالمعادلة التالية :

$$\gamma = \frac{\beta r}{4 \pi r} \qquad \dots (3)$$

حيث إن F السحب (بالداين) على الحلقة ، r معدل نـــصف القطـــر و β معامل التصحيح .

العامل β هو لقوة التوتر في الاتجاه غير العمودي وكذلك للـــشكل المعقـــد للسائل المحمول بواسطة الحلقة عند نقطة العزل . ويعتمد على أبعاد الحلقة وطبيعة السطح البيني . لتبسيط التجربة نفرض بأن قيمة β تساوي واحدًا .

الأدوات والكيماويات :

جهاز لقياس التوتر السطحي من نوع ديونوي ، الكحول الإميلي .

العملـــــي :

يحضر محلول **0.1M** من الكحول الإميلي والذي يحتوي على **1.08** ســـم^3 من الكحول في **100** سم^3 من المحلول ومن هذا المحلول تحضر محاليـــل مخففـــة **0.08M** ، **0.04M** ، **0.02M** و **0.01M** . يعين التوتر السطحي للكحول الإميلـــي النقي ، الماء وللمحاليل وتسجل درجات الحرارة .

ويرسم المنحني بين الشد السطحي γ مع التركيز c . نعمل مماسات عنـــد التراكيز **0.01** ، **0.02** ، **0.06** ، و **0.08M** ونعين قيمة $d\gamma / dc$ عند هذه النقاط . بعدها نحسب قيمة Γ من المعادلة رقم **(1)** وترسم قيم Γ مع تراكيز محاليل الكحول الإميلي . تحسب قيمة Γ_{Lt} المحددة وتعين قيمة $1 / \Gamma_{Lt}$.

تعين قيمة $1 / \Gamma_{Lt}$ لكل تركيز ومنها نجد قيمة المساحة لكل جزيئة A .

ثم نرسم المنحني البياني بين π و A حيـــث إن π هـــي ضـــغط الـــسطح (المحلـــول $\gamma - \gamma_{H2O}$) . فـــإذا كانـــت القـــيم تتناســـب المعادلـــة التاليـــة : $\pi (A - A_o) = kt$ فإن قيم A_o يمكن حسابها .

التجربــة رقــم (٥٤)

تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر من قياس اللزوجة

النظريـــة :

نسبة لزوجة المحلول η المتكون من جزيئات البوليمر العالية غير الكروية إلى لزوجة المذيب η تتناسب مع الوزن الجزيئي للبوليمر M وتوضــع بالمعادلــة التالية :

$$\frac{(\eta / \eta^{o})-1}{c} = KM^{\alpha} \quad ...(1)$$

في هذه المعادلة K ثابت لأي نوع من البوليمر ، ولأي نوع من المــذيب ولأية درجة حرارة .

هي الدالة للشكل الهندسي للجزيئة و c عدد جرامات البوليمر لكل 100 سم^3 من المحلول .

المصطلح ‎(η / η^{o}) -1‎ يعرف باللزوجة النوعيــة η_{sp} ، ويمكــن كتابــة المعادلة رقم (1) بالشكل التالي :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = KM^{\alpha} \quad ...(2)$$

تستعمل هذه المعادلة فقط للمحاليل المخففة أي أقل مــن 1 بالمائــة ، وأن المستقيم الناتج من الرسم البياني بين η_{sp} / c مع c يستكمل بمدة إلى التركيز الذي يساوي صفرًا . قيمة الاستكمال تعرف باللزوجة الأصلية (الذاتية) $[\eta]$ أي إن :

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad ...(3)$$

لوغاريتم الدالة لو ‎(η / η^{o})‎ تمدد متوالية إلى ما لا نهاية فإن الحد الثــاني والأخير يعمل عندما يساوي التركيز صفرًا كما هو موضح كالآتي :

$$\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \to 0} \frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta_o} \qquad \dots (4)$$

وكذلك :

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_o} \qquad \dots (5)$$

نحـصل علــى اللزوجــة الأصــلية (الذاتيــة) مــن تقــاطع الرســم البياني بين $\eta sp / c$ أو $(1 / c) \ln (\eta / \eta o)$ مع . والنتائج المـضبوطة تؤخـذ من قيم تقاطع كلا المنحنيين . قيمة $[\eta]$ التــي حـصلنا عليهــا بهــذه الطريقــة نستعملها لتعيين الوزن الجزيئي للبوليمر باستعمال المعادلة التالية :

$$[\eta] = KM^{\alpha} \qquad \dots (6)$$

الأدوات والكيماويات :

جهاز لقياس اللزوجة من نوع أوستوالد ، ساعة توقيت ، منظم حراري في درجة 15^oم بولي ستايرين وبردين .

العملـــــي :

عند قياس اللزوجة بواسطة جهاز أوستوالد .

نجد في هذه التجربة ، معادلــة رقــم (3) فــي تجربــة رقــم (4) نأخــذ الشكل التالي : $\frac{\eta}{\eta_o} = \frac{d\,t}{d_o t_o}$

حيــث إن t , t_o الوقــت الــلازم لجريــان المحلــول والمــذيب علــى التوالي ، d , d_o كثافة المحلول والمــذيب النقــي متــساوية وتختــزل المعادلــة رقم (7) إلى : $\frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o}$

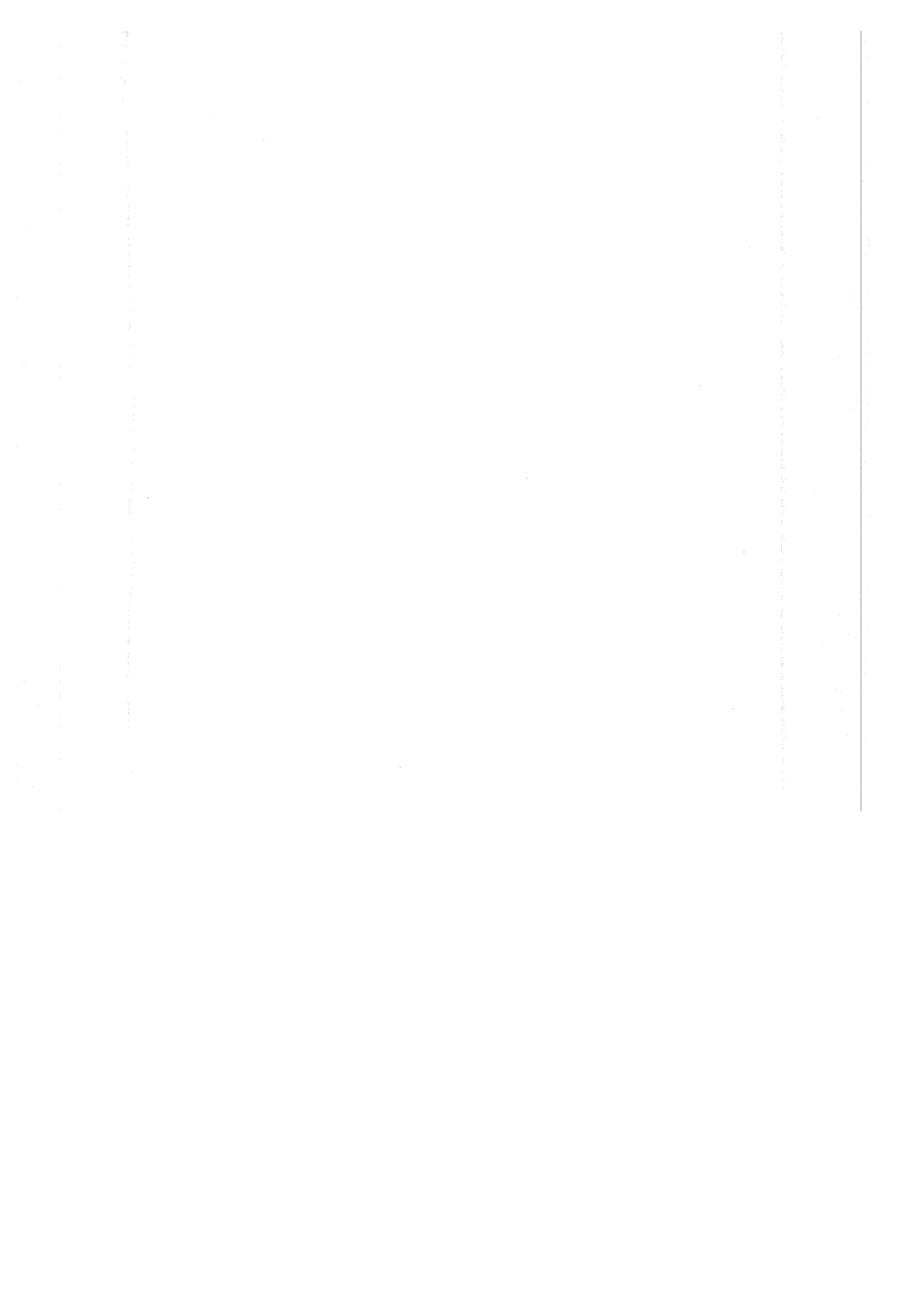
في هذه التجربة الخاصة يعين أولاً الوقت اللازم لجريان التولين النقي .

يحضر محلول متكون من 500 ملي جرام من البولي ستايرين في 25 سم^3 من التولوين (2 جم لكل 100 سم^3) ويعين الوقت اللازم لجريان المحلول خــلال

الجهاز . محاليل أخرى تحضر من تخفيف المحلول الأصلي . ويفـضل تحـضير تراكيز ، 1.2 , 0.8 , 0.4 و 1.6 جم من البولي ستايرين لكل 100 سم من التولين . النتائج تسجل في جدول موضح بالشكل التالي :

c	t	$\frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o}$	$\frac{\eta}{\eta} - 1 = \eta_{sp}$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta^o}$

لمحاليل البولي ستايرين في الطولوين عند درجـة 25°م ، الثوابـت فـي المعادلة رقم (6) لها القيم التالية : $K = 3.7 \times 10^{-4} = 0.62$



المصطلحات العلمية

Absolute Error	خطأ مطلق
Activity	فعالية
Activity Coefficient	معامل الفعالية
Adsorption	امتزاز
Acid-base-titration	معايرة الحامض – القاعدة
Accuraty	دقة أو صواب
Aqueous Medium	وسط مائي
Analyte	المادة المطلوب تحليلها
Anode	أنود (قضيب موجب)
Anion	آنيون (أيون سالب)
Acidity	الحامضية
Acid	حامض
Acid-base indicator	دليل الحامض – القاعدة
Analysis	تحليل كيميائي
Analyst	المحلل
Analytical reactions	تفاعلات تحليلة
Alloy	سبيكة
Association	تجمع (ترابط)
Average or mean	وسط حسابي أو معدل
Average deviation	متوسط الانحراف
Absorption	امتصاص

Adsorbed	ممتز
Agent	عامل
Alcohol	كحول
Alkaline	قلوي
Amorphous	لا بلوري
Amphoteric	مترددد
Anhydride	لا مائي (بلا ماء)
Aqua Regia	الماء الملكي
Base	قاعدة
Back Titration	معايرة إرجاعية
Buffer Solution	محلول منظم
Buffer Capacity	سعة المنظم
Blank Solution	محلول صوري
Burette	سحاحة
Basicity	قاعدية
Basic	قاعدي
Beaker	كأس
Boiling Point	نقطة الغليان
Bond	رابطة
Confidence limit	حدود الثقة
Coefficient of variation	معامل التباين
Calculation	حسابات
Calomel electrode	قطب الكالوميل المرجعي

Cathod	قطب سالب
Cation	أيون موجب
Cell potential	جهد الخلية
Chemical-activity	الفعالية الكيميائية
Chemical analysis	التحليل الكيميائي
Chemical equilibrium	الاتزان الكيميائي
Common ion	أيون مشترك
Chelete	كليت (مخلبي)
Chemical masking	الحجب (المسك) الكيميائي
Chelating agent	كاشف كليتي
Complexing agent	كاشف تعقيد
Chemist	كيميائي
Complex	معقد
Complex formation	تكوين معقد
Covalent Compound	مركب تساهمي
Current	تيار
Curve	منحنى
Constant	ثابت
Coordination	تناسق
Combustion	احتراق
Collector	مجمع
Concentration	تركيز
Catalyst	حفاز (عامل مساعد)

Completeness	اكتمال
Calcination	تكليس
Catalysis	عملية الحفز
Catalytic	حفزي
Cation	أيون موجب (كاتيون)
Chain	سلسلة
Charge	شحنة
Chromatography	كروماتوجرافيا
Cocrystallisation	تبلور مترافق
Colloidal	غروي
Colorimetsic-method	الطريقة اللونية
Combination	اتحاد
Complex	معقد
Composition	تركيب
Concept	مفهوم
Condensation	تكثيف
Conductivity	توصيل
Coordination	تناسق
Covalent – bond	رابطة تكافؤية
Crystal	بللورة
Crystallization	تبلور
Direct Titration	تسحيح مباشر
Displacement titration	تسحيح بالإزاحة

Dielectric Constant	ثابت العزل الكهربائي
Degree of ionization	درجة التأين
Degree of Dissociation	درجة التفكك
Demas King	إزالة تأثير الحجب
Dilution	تخفيف
Digestion	هضم
Drying	تجفيف
Dipole moment	عزم ثنائي القطبية
Distilled water	ماء مقطر
Dessucator	مجفف
Determination	تعين
Dissolution	انحلال ، إذابة
Determinate errors	أخطاء محدودة
Deviation	انحراف
Decomposition	تحلل (تفكك)
Density	الكثافة
Detergent	منظف صناعي
Dielectric constant	ثابت العزل الكهربائي
Diluted	مجفف
Dimension	بعد
Dispersion	تشتت – تبده
Dislillation	تقطير
Donar	مانح

Dropper	قطارة
Error	خطأ
Electrochemistry	كيمياء كهربائية
Electro chemical cell	خلية كهروكيميائية
Equilibrium constant	ثابت الاتزان
Electrode	قطب
Equivalent weight	الوزن المكافئ
Equivalent point	نقطة التكافؤ
End point	نقطة النهاية
Electrolytic cell	خلية إلكتروليتية
Electrolysis	التحلل الكهربائي
Electrolyte	إلكتروليت
Element	عنصر
Equation	معادلة
Evaporation	تبخر
Endothermic reaction	تفاعل ماص للحرارة
Exothermic reaction	تفاعل باعث للحرارة
Effect	تأثير
Earth metal	فلز أرضي
Effective	فعال
Effactrolysis	تحليل كهربائي
Electrolyte	محلول إلكتروليتي
Electronegativity	السالبة الكهربائية

Element	عنصر
Emulsion	مستحلب
Energy	طاقة
Excitation	إثارة
Extraction	استخلاص
Ferro -	أيون الحديد الثنائي
Factor	عامل
Ferri -	أيون الحديد الثلاثي
Filteration	ترشيح
Fractionation	تجزيء
Formula	صيغة
Fraction	جزء
Fusion	انصهار
Fluxes	الصهور
Fuse	صهيرة
Filter	ورقة ترشيح
Filterate	راشح
Formal	التركيز الفورمالي
Formation	تشكل
Formality	الفورمالية
Funnel	قمع
Furnace	فرن
Function	وظيفة

Group	مجموعة
Galvanometer	جلفانو ميتر
Galvanic cell	خلية جلفانية
Glass electrode	قطب زجاجي
Grinding	طحن
Gram-atom	ذرة جرامية
Gram-equivalent	مكافئ جرامي
Homogenous	متجانس
Hydration	تميؤ
Hyrolysis	تحلل مائي
Hydrogen electrode	قطب الهيدروجين
Heterogeneous	غير متجانس
Hevy metal	فلز ثقيل
Heterogeneous reaction	تفاعل غير متجانس
Hydrogen bond	رابطة هيدروجينية
Hardness	صلادة (قساوة)
Hydrate	هيدرات
Hydrated	متميئ
Impurity	شائبة
Indicator	كاشف
Inert	خامل
Ion	أيون
Irreversible	لا عكسي

Initiate	يحث
Ionic strength	القوة الأيونية
Indirect titration	معايرة غير مباشر
Ionization	تأين
Ionization constant	ثابت التأين
Ignition	حرق
Indeterminate errors	أخطاء غير محدودة
Ionic reaction	تفاعل أيوني
Ionic equilibrium	اتزان أيوني
Ionic product of water	الحاصل الأيوني للماء
Indicator	دليل
Iodimetry	اليودية
Identification	تشخيص
Insoluble	غير ذائب
Instable	غير ثابت ، قابل للتفكك
Isomerism	مماثل
Ion-Exchange	تبادل أيوني
Ligand	مجموعة مرتبطة
Lechatelier principle	قاعدة ليوشاتلية
Law of mass action	قانون فعل الكتلة
Liebig method	طريقة ليبج
Lattice	شبكة
Moleuile	جزيء

Molarity	المولارية (التركيز الجزئي الحجمي)
Moleculer weight	الوزن الجزيئي
Mole fraction	الكسر المولي
Mono basic	آحادي القاعدية
Mono acidic	آحادي الحامضية
Motr method	طريقة مور
Mixed salt	ملح مختلط
Molality	المولالية (التركيز الجزئي الوزني)
Millimole	ميلي مول
Milliequivalent	ميلي مكافئ
Masking agent	عامل حجب
Mixture	خليط أو مزيج
Method	طريقة
Mineral	معدن
Mode	منوال
Median	وسيط
Normality	عيارية
Neutralization	تعادل
Nernst equation	معادلة نرنست
Non aequeous medium	وسط لا مائي
Oxide	أكسيد
Oxidation number	عدد التأكسد
Oxidizing agent	عامل مؤكسد

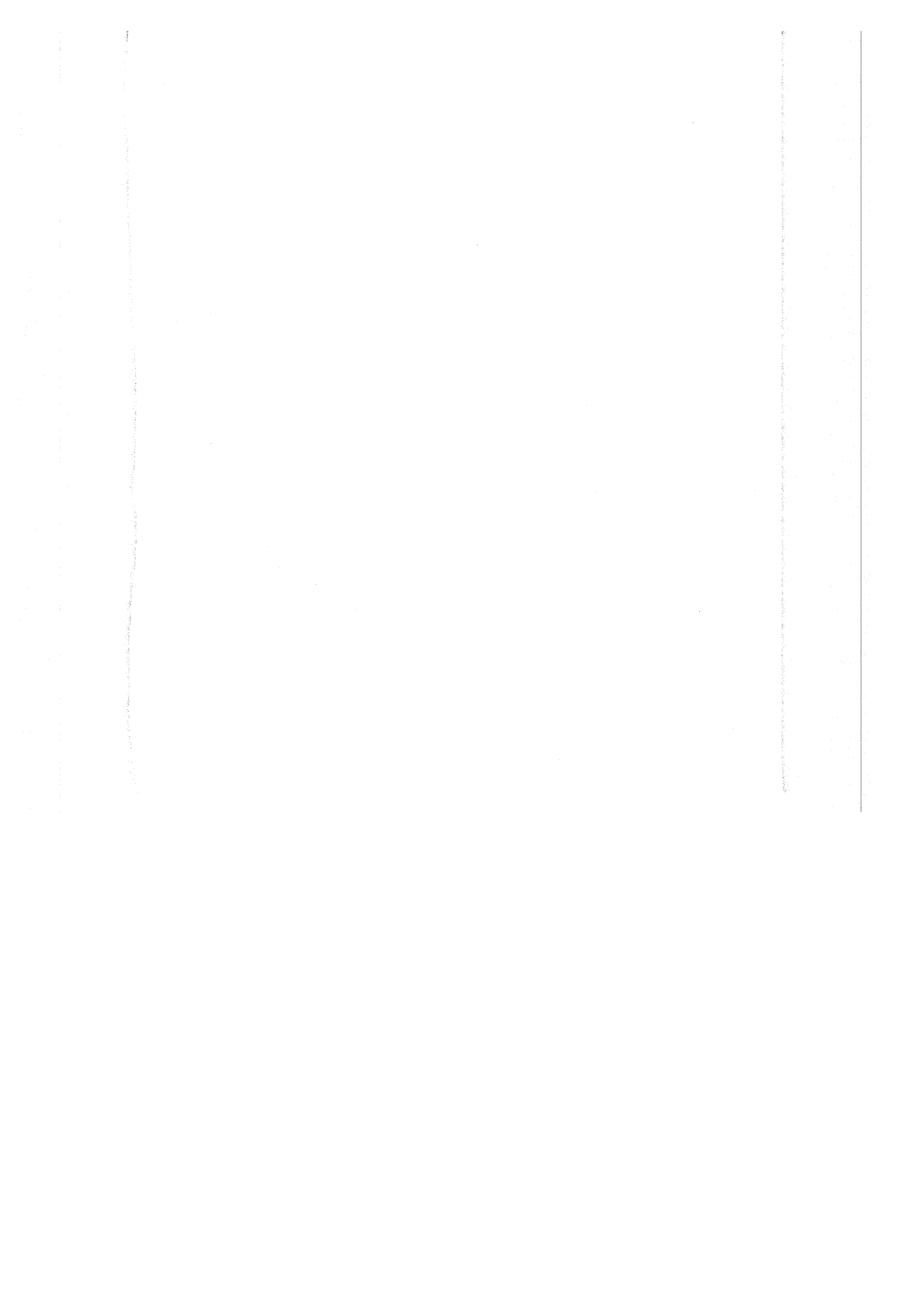
Oxidation-reduction titration	عايرة التأكسد – الاختزال
Organic reagent	كاشف عضوي
Oxidation-reduction potentiat	جهد التأكسد – الاختزال
Ores	خامات
Organic analysis	تحليل تشغيلية
Operative errors	أخطاء تشغيلية
Observed valve	قيمة مرأية (أو مقاسة)
Periodic	دوري
Peroxide	فوق الأكسيد
Pipette	ماصة
Precipitation Titration	معايرة ترسيبية
Potentiometer	مقياس فرق الجهد
Primary standard substance	مادة قياسية أولية
Poly dentate ligand	متعدد الكلاب
pH -	الدالة الهيدروجينية أو الحامضية
pH – meter	مقياس الدالة الهيدروجينية
Partial pressure	الضغط الجزئي
Presipitation	ترسيب
Phase	طور
Polarization	استقطاب
Polarity	قطبية
Process	عملية
Property	خاصية

Preparation	تحضير
Porce Liane	جفنة خزفية
Purification	تنقية
Pure	نقي
Principle	مبدأ
Pyrolysis	تحطيم حراري
P.p.m	جزء لكل مليون جزء
P,p.b	جزء لكل بليون جزء
Precipitating agent	عامل ترسيب
Precision	توافق
Personal errors	أخطاء شخصية
Qualitative analysis	تحليل وصفي
Quantitative analysis	تحليل كمي
Quantity	كمية
Redical	شق
Reactivity	فعالية
Rate	سرعة
Range	مدى
Relative standard deviation	انحراف قياس نسبي
Relative error	خطأ نسبي
Reaction	تفاعل
Reduction	اختزال
Reducing agent	عامل مختزل

Reversible	عكسي
Redox reaction	تفاعل تأكسد – اختزال
Reference electrode	قطب مرجع
Range	مدى
Reagent	كاشف
Result	نتيجة
Residue	المادة المتبقية
Resonance	طنين (رنين)
Solution	محلول
Solvent	مذيب
Saturation	تشبع
Sample	عينة
Solute	مذاب
Solubility	الذوبانية
Solubility product	حاصل الذوبانية
Saturation	إشباع
Super saturation	فوق الإشباع
Separation	فصل
System	نظام
Secondry standard solution	محلول قياسي ثانوي
Stability constant	ثابت الاستقرار
Self-indicator	دليل ذاتي
Solution	محلول

Sample	عينة
Selective	انتقائي
Sensitive	حساس
Standard deviation	انحراف قياسي
Spin	عزم اللف الذاتي
Solvent	مذيب
Stable	مستقر
Substance	مادة
Surface	سطح
Suspension	عالق
Standard solution	محلول قياسي
Standardisation	معايرة
Standard electrode	قطب قياسي
Standard electrode Potential	جهد القطب القياسي
Stirring	تحريك (تقليب)
Salt bridge	قنطرة ملحية
Spectrum	طيف
Stability	ثبات
Temperature	درجة الحرارة
Titration	عيارية
Titration Curve	منحنى المعايرة
Transformation	انتقال
Titer	معاير

Trace	آثار كميات متناهية في الصغر
Test solution	محلول اختبار
Trace analysis	تحليل كميات متناهية في الصغر
Titimetric analysis	تحليل عياري
Titrimetry	طريقة التحليل الكمي بالعيارية
Titrate	المادة المطلوب معايرتها
Titant	(محلول المعايرة)
True value	قيمة حقيقية
Vaporization	تبخر
Valency	تكافؤ
Volumetric analysis	تحليل حجمي
Volhard method	طريقة فولهارد
Volatile	متطاير
Volatilization	تطاير أو تبخير
Voltage	فولتية
Volume	حجم
Vapoure Pressure	ضغط البخار
Volumetric flask	قنينة حجمية
Volumetry	طريقة التحليل الحجمي
Variance	تباين



بعض التحضيرات المعملية

• الأحماض المخففة: **العيارية**

١- حمض الخليك: خفف 230 سم^{٣} من الحمض المركز بالماء حتى اللتر .... 4 N

٢- حمض هيدروكلوريك: خفف 345 سم^{٣} من الحمض المركز بالماء حتى اللتر .... 4 N

٣- حمض النتريك: خفف 250 سم^{٣} من الحمض المركز بالماء حتى اللتر .... 4 N

٤- حمض الكبريتيك: صب 112 سم^{٣} من الحمض المركز بحذر وببطء ومع التحريك الدائم فوق 500 سم^{٣} من الماء، برد وخفف بالماء حتى اللتر.... 4 N

٥- حمض الكبريتوز: حضر محلولاً مشبعًا في الماء (نسبة الحمض 6 – 7 % وزنًا)... 0.3 N

• أهم القواعد المستخدمة:

١- محلول النشادر المركز: الوزن النوعي للمحلول المتوافر تجاريًا هو 0.88 جم/سم^{٣} وهو يحوي حوالي 28% من وزنه نشادر NH_3................ 15 N

وهناك محاليل وزنها النوعي 0.91 جم/سم^{٣} وتحوي حوالي 25% من وزنها .... 13.4 N

٢- محلول النشادر المخفف: خفف 270 سم^{٣} من المحلول (ذي الوزن النوعي 0.91 جم/سم^{٣}) بالماء حتى اللتر.. 4 N

٣- محلول هيدروكسيد الصوديوم: أذب 160 جرامًا من هيدروكسيد الصوديوم الصلب النقي في الماء، وخفف بالماء حتى اللتر . إذا كان الهيدروكسيد على شكل قضبان (تحوي عادة حوالي 90% من NaOH) فاستعمل حوالي 180 جرامًا بدلاً من 160 جرامًا.................... 4 N

٤- محلول هيدروكسيد البوتاسيوم: أذب 112 جرامًا من هيدروكسيد البوتاسيوم الصلب النقي في الماء، وخفف بالماء حتى اللتر. إذا كان الهيدروكسيد على شكل قضبان (تحوي عادة حوالي 90 % من KOH) فاستعمل 125 جرامًا بدلاً من 112 جرامًا .... 2 N

٥- محلول هيدروكسيد الكالسيوم (ماء الجير) : رج 70 جرامًا من هيدروكسيد الكالسيوم في لتر من الماء، ثم رشح المحلول المشبع واحفظه من تأثر CO_2 الموجود في الهواء .... 0.04 N

٦- محلول هيدروكسيد الباريوم: رج 70 جرامًا مـــن هيدروكـــسيد البـــاريوم المبلور $Ba(OH)_2 - 8\ H_2O$ في لتر من الماء ، رشح المحلول المـــشبع واحفظه من تأثير CO_2 الموجود في الهواء................................ 0.4 N

• **أهم الأملاح المستخدمة:**

١- خلات الأمونيوم CH_3COONH_4 (الوزن الجزيئي 77)

أذب 231 جرامًا من الملح في لتر من الماء.............................. 3 N

٢- كربونات الأمونيوم:

الملح التجاري ، وهو مزيج من $NH_4CO_3NH_4.\ NH_4\ HCO_3$

أذب 160 جرامًا من الملح في مزيج مؤلف من 140 سم^3 مـــن محلـــول النشادر المركز و860 سم^3 من الماء .... 4 N

٣- كلوريد الأمونيوم NH_4Cl (الوزن الجزيئي 53.5)

أذب 270 جرامًا من الملح في لتر من الماء .... 5 N

٤- نترات الأمونيوم NH_4NO_3 (الوزن الجزيئي 80)

أذب 80 جرامًا من الملح في لتر من الماء................................... 1 N

٥- أكسالات الأمونيوم $(NH_4)_2C_2O_4.\ H_2O$ (الوزن الجزيئي 142)

أذب 71 جرامًا من الملح في لتر من الماء.................................. 0.5 N

٦- كبريتات الأمونيوم $(NH_4)_2\ SO_4$ (الوزن الجزيئي 132)

أذب 132 جرامًا من الملح في لتر من الماء .... 2 N

٧ - ثيوسيانات الأمونيوم $NH_4\ SCN$ (الوزن الجزيئي 76)

أذب 38 جرامًا من الملح في لتر من الماء.................................. 0.5 N

٨- محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر $(NH_4)_2\ S_x$

يستعمل المحلول المتوافر تجاريًا، وعند الرغبة يمكن تحضيره كما يلـــي: أشبع 150 سم^3 من محلول النشادر المركز بواسطة H_2S مع المحافظـــة على بقاء المحلول باردًا . أضف عشرة جرامات مـــن زهـــر الكبريـــت 250 سم^3 من محلول النشادر المركز ورج حتى ذوبان الكبريت ثم خفف حتى اللتر .... 6 N

٩- محلول بيكبريتيد الأمونيوم عديم اللون $NH_4\ HS$

أشبع 200 سم^3 من محلول النشادر المركز المبرد بماء مـــثلج بواســـطة H_2S ، أضف 200 سم^3 أخرى من محلول النشادر المركز وخفف حتـــى اللتر، يحضر هذا المحلول عند الحاجة..................................... 6 N

١٠- كلوريد الباريوم $BaCl_2.2H_2O$ (الوزن الجزيئي 244)

أذب 61 جرامًا من الملح في لتر من الماء.................................. 0.5 N

١١- كلوريد الكالسيوم $CaCl_2 .6H_2O$ (الوزن الجزيئي 219)

أذب 55 جرامًا من الملح المتميئ في لتر من الماء .... 0.5 N

١٢- كبريتات الكالسيوم $CaSO_4 .2H_2O$ (الوزن الجزيئي 172)

رج 20 جرامًا من الملح في لتر من الماء. رشح المحلول المـــشبع بعـــد بضع ساعات .... 0.03 N

١٣- نترات الكوبلت $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (الوزن الجزيئي 291)

أذب 44 جرامًا من الملح في لتر من الماء.................................. 0.03 N

١٤- كبريتات النحاس $CuSO_4 .5H_2O$ (الوزن الجزيئي 249.5)

أذب 125 جرامًا من الملح في لتر من الماء يحوي 3 سم٣ مـــن حمـــض الكبريتيك المركز (كمؤكسد) .... 0.5 N

١٥- كلوريد الحديد الثلاثي $FeCl_3 .6H_2O$ (الوزن الجزيئي 370)

أذب 135 جرامًا من الملح المتميئ في لتر من الماء يحوي 20 سم٣ مـــن حمض الهيدروكلوريك المركز (كمؤكسد).................................. 0.5 N

١٦- كبريتات الحديد الثنائي $FeSO_4.7H_2O$ (الوزن الجزيئي 277)

أذب 140 جرامًا من الملح في لتر من الماء يحوي 7 سم٣ مـــن حمـــض الكبريتيك المركز (كمختزل).. 0.5 N

١٧- خلات الرصاص $Pb (CH_3COO)_2.3H_2O$ (الوزن الجزيئي 379)

أذب 95 جرامًا من الملح في لتر من الماء.................................. 0.5 N

١٨- كبريتات المغنسيوم $MgSO_4 .7H_2O$ (الوزن الجزيئي 246)

أذب 62 جرامًا من الملح في لتر من الماء.................................. 0.5 N

١٩- كلوريد الزئبق $HgCl_2$ (الوزن الجزيئي 272)

أذب 27 جرامًا من الملح في لتر من الماء.................................. 0.5 N

٢٠- كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 (الوزن الجزيئي 194)

أذب 49 جرامًا من الملح في لتر من الماء (كمرسب)...................... 0.5 N

٢١ – سيانيد البوتاسيوم KCN (الوزن الجزيئي 65)

أذب 32.5 جرامًا من الملح في لتر من الماء (سام جدًا) .... 0.5 N

٢٢– حديد ثلاثي سيانيد البوتاسيوم (فري) $K_3[Fe(CN)_6]$

(الوزن الجزيئي 329)

أذب 56 جرامًا من الملح في لتر من الماء . يتفكك هذا المحلول بسرعة مع الزمن؛ ولذا يفضل دومًا تحضيره لفترة قصيرة فقط كما يفضل غسل البلورات بقليل من الماء قبل إذابتها (كمرسب) .... 0.5 N

٢٣– حديد ثنائي سيانيد البوتاسيوم $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$

(الوزن الجزيئي 422)

أذب 53 جرامًا من الملح في لتر من الماء وأضف إليه قطعة صغيرة من الحديد اللامع لمنع أكسدته .... 0.5 N

٢٤– يوديد البوتاسيوم KI (الوزن الجزيئي 166)

أذب 83 جرامًا من الملح في لتر من الماء................................. 0.5 N

٢٥– برمنجنات البوتاسيوم $KMnO_4$ (الوزن الجزيئي 316)

أذب 32 جرامًا من الملح في لتر من الماء، رشح المحلول عبر ليف زجاجي (كمؤكسد) .... 0.1 N

٢٦– ثيوسيانات البوتاسيوم $KSCN$ (الوزن الجزيئي 97)

أذب 49 جرامًا من الملح في لتر من الماء................................. 0.5 N

٢٧– نترات الفضة $AgNO_4$ (الوزن الجزيئي 170)

أذب 17 جرامًا من الملح في لتر من الماء................................. 0.1 N

٢٨– كبريتات الفضة Ag_2SO_4 (الوزن الجزيئي 312)

أذب 8 جرامات من الملح في لتر من الماء . هذا الملح مشبع تقريبًا .... 0.05 N

٢٩– خلات الصوديوم $CH_3COONa.3\ H_2O$ (الوزن الجزيئي 136)

أذب 408 جرامات من الملح المبلور في لتر من الماء.................... 3 N

٣٠– كربونات الصوديوم $Na_2\ CO_3\ .\ 10H_2O$ (الوزن الجزيئي 286)

أذب 430 جرامًا من الملح في لتر من الماء .... 3 N

٣١- فوسفات الصوديوم الثنائية $Na_2HPO_4 . 12H_2O$ (الوزن الجزيئي358)

أذب 120 جرامًا من الملح في لتر من الماء .... N

٣٢- كلوريد القصدير الثنائي $SnCl_2 . 2H_2O$ (الوزن الجزيئي 226)

أذب 56 جرامًا من الملح في 100 سم^٣ من حمض HCl المركز وخفف بالماء حتى اللتر، ضع بضع قطع من القصدير في القنينة لمنع الأكسدة .... 0.25 N

٣٣- نترات الزنك $Zn(NO_3)_2 . 6 H_2O$ (الوزن الجزيئي 297)

أذب 75 جرامًا من الملح في لتر من الماء.................................. 0.5 N

- **أهم الكواشف الخاصة:**

١- ماء الكلور (Cl_2) : (الوزن الجزيئي 71)

أشبع 250 سم^٣ من الماء بغاز الكلور. يحضر الكلور بتأثير HCl المركز على برمنجنات البوتاسيوم. يحوي المحلول 6.5 جرام من الكلور في اللتر، وللمحافظة عليه يوضع في زجاجة ملونة. يفضل تحضير ماء الكلور مرة على الأقل كل شهر، وذلك لفساد جزء كبير من كلوره.

٢- ماء البروم: (الوزن الجزيئي 160)

يحضر محلول مائي مشبع منه برج 35 جرامًا أو 11 سم^٣ من سائل البروم في لتر من الماء. ثم تضاف كمية زائدة من البروم عند اللزوم للتأكد من وجوده بزيادة قليلة.

٣- محلول اليود: (الوزن الجزيئي 258)

أذب 12.7 جرامًا من اليود في محلول ناتج عن إذابة 20 جرامًا من KI النقي في 30 سم^٣ ماء ثم خفف بالماء حتى اللتر.

٤- محلول كبريتيد الهيدروجين: (الوزن الجزيئي 34)

أشبع 250 سم^٣ من الماء بغاز H_2S يحوي هذا الغاز المحلول 4.2 جرام تقريبًا من H_2S في اللتر.

٥- كاشف دي ميثيل جليوكزيم:

أذب جرامًا واحدًا من دي ميثيل جليوكزيم في 100 سم^٣ من الكحول (95% كحول إيثيلي) .

٦- محلول فهلنج Fehling's Solution :

يتألف محلول فهلنج من محلولين B,A.

(أ) لتحضير المحلول (A) الأزرق:

أذب 69 جرامًا من كبريتات النحاس النقية الخماسية $CuSO_4 . 5 H_2O$ في الماء وخفف حتى اللتر وأضف إليه نقطة من حمض الكبريتيك لمنع ترسب كبريتات النحاس الأساسية بالتحلل المائي.

(ب) لتحضير المحلول (B) لا لون له:

أذب 350 جرامًا من طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم (ملح روشل) و100 جرام من هيدروكسيد الصوديوم في الماء وخفف بالماء حتى اللتر.

يتفكك محلول فهلنج (في حالة خلط المحلولين A و B معًا) مع الزمن، ولذا يحضر قبل الاستعمال مباشرة بخلط حجمين متساويين من المحلولين السابقين.

٧- محلول فوق أكسيد الهيدروجين :

يستعمل – عادة – المحلول ذو القوة 10 (3%) أو 20 (6%) وهناك محاليل قوتها 40 أو 100 .

٨- محلول النشا:

يخلط جيدًا حوالي جرام واحد من النشا الذواب مع حوالي 10 سم^3 من الماء البارد حتى الحصول على عجينة رقيقة القوام.

يضاف المعلق الناتج إلى حوالي 100 سم^3 من الماء في حالة الغليان مع التحريك الجيد خلال الإضافة.

يغلى الناتج حتى الحصول على محلول رائق (حوالي خمس دقائق).

لحفظ المحلول يضاف إليه – وهو يغلي – بلورة صغيرة من يوديد الزئبق HgI_2 (أو حوالي جرام واحد من يوديد البوتاسيوم KI مع بضع نقاط من الكلوروفورم) يمكن استعمال محلول النشا المحضر بهذه الطريقة مدة ثلاثة أشهر تقريبًا.

جدول رقم (١)

الأوزان الذرية

	الرمز	الوزن الذري	الوزن الجزيئي
Actinium أكتينيوم	Ac	89	227
Aluminum ألومنيوم	Al	13	26.9815
Americium أمريسيوم	Am	95	[243]
Antimony أنتيمون	Ab	51	121.75
Argon آرجون	Ar	18	39.948
Arsenic الزرنيخ	As	33	74.9216
Astatine أستاتين	At	85	[210]
Barium باريوم	Ba	56	137.34
Berkelium بركيليوم	Bk	97	[249]
Beryllium بيرليوم	Be	4	9.0122
Bismuth بزموت	Bi	83	208.980
Boron بورون	B	5	10.811
Bromine بروم	Br	35	79.909
Cadmium كادميوم	Cd	48	112.40
Calcium كالسيوم	Ca	20	40.08
Californium كاليفورنيوم	Cf	98	[251]
Carbon كربون	C	6	12.01115
Cerium سيريوم	Ce	58	140.12
Cesium سيزيوم	Cs	55	132.905
Chlorine كلور	Cl	17	35.453
Chromium كروم	Cr	24	51.996
Cabalt كوبالت	Co	27	58.9332
Copper نحاس	Cu	29	63.54

Curium كوريوم	Cm	96	[247]
Dysprosium ديسبروزيوم	Dy	66	162.50
Einsteinuim أينشتينوم	Es	99	[254]
Erbium إربيوم	Er	68	167.26
Europium يروبيوم	Eu	63	151.96
Fermium فرميوم	Fm	100	[253]
Fluorine فلور	F	9	18.9984
Francium فرانسيوم	Fr	87	[223]
Gadolinium جادولينيوم	Gd	64	157.25
Gallium جاليوم	Ga	31	69.72
Germanium جرمانيوم	Ge	32	72.59
Gold ذهب	Au	79	196.967
Hafnium هافينيوم	Hf	72	178.49
Hahnium هاهينيوم	Ha	105	[260]
Helium هيليوم	He	2	4.0026
Holmium هولميوم	Ho	67	164.930
Hydrogen هيدروجين	H	1	1.00797
Indium إنديوم	In	49	114.82
Iodine يود	I	53	126.9044
Iridium إيريديوم	Ir	77	192.2
Iron حديد	Fe	26	55.847
Krypton كريبتون	Kr	36	83.80
Kurchatovium كورشتوفيوم	Ku	104	[257]
Lanthnum لانثانوم	La	57	138.91
Lawrencium لورنسيوم	Lw	103	[257]
Lead رصاص	Pb	82	207.19
Lithium ليثيوم	Li	3	6.939
Litetium لوتيتيوم	Lu	71	147.97

Magnesium مغنسيوم	Mg	12	24.312
Manganese منجنيز	Mn	25	54.9380
Mendelevium مندلفيوم	Md	101	[256]
Mercury زئبق	Hg	80	200.59
Molybdenum موليبدنم	Mo	42	95.94
Neodynium نيوديميوم	Nd	60	144.24
Neon نيون	Ne	10	20.183
Neotuium نبتونيوم	Np	93	[237]
Nickel نيكل	Ni	28	58.71
Niobium نيوبيوم	Nb	41	92.906
Nitrogen نيتروجين	N	7	14.0067
Nobelium نوبليوم	No	102	[253]
Osmium أوزميوم	Os	76	190.2
Oxygen أكسجين	O	8	15.9994
Palladium بالاديوم	Pd	46	106.4
Phosphorus فوسفور	P	15	30.9738
Platinum بلاتين	Pt	78	195.09
Plutonium بلوتونيوم	Pu	94	[242]
Polonium بولونيوم	Po	84	210
Potassium بوتاسيوم	K	19	39.102
Praseodymium براسوديميوم	Pr	59	140.907
Promethium بروميثيوم	Pm	61	[145]
Protactinium بروتكتنيوم	Pa	91	231
Radium راديوم	Ra	88	226.05
Radon رادون	Rn	86	222
Rhenium رنيوم	Re	75	186.2
Rhodium روديوم	Rh	45	102.905
Rubidium روبيديوم	Rb	37	85.47

Ruthenium روثينيوم	Ru	44	101.07
Samarium ساماريوم	Sm	62	150.35
Scandium سكانديوم	Sc	21	44.956
Selenium سيلينيوم	Se	34	78.96
Silicon سيليكون	Si	14	28.086
Silver فضة	Ag	47	107.870
Sodium صوديوم	Na	11	22.9898
Strontium سترونتيوم	Sr	38	87.62
Sulfur كبريت	S	16	32.064
Tantalum تنتاليوم	Ta	73	180.948
Technetium تكنيتيوم	Tc	43	[99]
Tellurium تلوريوم	Te	52	127.60
Terbium تربيوم	Tb	65	158.924
Thallium ثاليوم	Tl	81	204.37
Thorium ثوريوم	Th	90	232.038
Thulium ثوليوم	Tm	69	168.934
Tin قصدير	Sn	50	118.69
Titanium تيتانيوم	Ti	22	47.90
Tungsten تنجستن	W	74	183.85
Uranium يورانيوم	U	92	238.03
Vanadium فاناديوم	V	23	50.942
Xenon زينون	Xe	54	131.30
Ytterbium يتربيوم	Yb	70	173.04
Yttrium يتريوم	Y	39	88.905
Zinc زنك	Zn	30	65.37
Zirconium زيركونيوم	Zr	40	91.22

جدول رقم (٢)

خواص بعض الأحماض والقواعد

المادة	الصيغة	الوزن المكافئ	النسبة الوزنية	الكثافة	العيارية تقريبًا
حمض الخليك	$CH_3 . COOH$	60.05	99.5	1.05	17.5
حمض الهيدروكلوريك	HCI	36.47	35	1.18	11
حمض الهيدرفلوريك	HF	20.01	46	1.15	26.5
حمض النيتريك	HNO_3	63.02	70-71	1.42	16
حمض الأكساليك	$(COOH)_2 2H_2O$	63.03	-	-	-
حمض الكبريتيك	H_2SO_4	49.04	96	1.84	36
حمض البيركلوريك	$HClO_4$	100.47	70	1.66	11.6
حمض الفوسفوريك	$H_3 PO_4$	32.67	85	1.69	44
الأمونيا	NH_4	17.03	27	0.88	14.3
هيدروكسيد البوتاسيوم	KOH	56.11	-	-	-
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	40.01	-	-	-

جدول رقم (٣)

وحدات النظام العالمي الأساسية

Basic SI Inits

الكمية الفيزيائية	اسم الوحدة	رمز الوحدة
الطول	المتر	m
الكتلة	الكيلو جرام	Kg
الزمن	الثانية	S
التيار الكهربي	الأمبير	A
درجة الحرارة في الديناميكا الحرارية	كلفن	K
كمية المادة	المول	mol

جدول رقم (٤)

وحدات مستنبطة من الوحدات الأساسية

Derived SI Inits

الكمية الفيزيائية	اسم الوحدة (الاسم الخاص ورمزه)	رمز الوحدة
المساحة	متر مربع	m^2
الحجم	متر مكعب	m^3
الكثافة	كيلو جرام لكل متر مكعب	$kg.m^3$
السرعة	متر لكل ثانية	$m.s^{-1}$
العجلة	متر لكل ثانية تربيع	$m.s^{-2}$
القوة	نيوتن (N)	$Kg.m.s^{-2} = J.m^{-1}$
الضغط	نيوتن لكل متر مربع	$N.m^{-2}$
الطاقة	جول (J)	$kg.m^2.s^{-2} = N.m$
القدرة (قوة كهربية)	وات (W)	$kg.m^2.s^{-3} = J.s^{-1}$
الشحنة الكهربية	كولوم (C)	$A.S$
فرق الجهد الكهربي	فولت (V)	$kg.m^2.s^{-3}.A^{-1} = J.A^{-1}.s^{-1}$
المقاومة الكهربية	أوم (Ω)	$kg.m^2.s^{-3}.A^{-2} = V.A^{-1}$
السعة الكهربية	فاراد (F)	$A^2.S^4 .kg^{-1}.m^{-2} = A.S.V^{-1}$

جدول رقم (٥)

خواص بعض الأحماض والقواعد

المقطع	الرمز	المضاعفات	المقطع	الرمز	المضاعفات
ديسي	d	10^{-1}	ديكا	da	10
سنتي	c	10^{-2}	هيكتا	h	10^{2}
ميللي	m	10^{-3}	كيلو	k	10^{3}
ميكرو	μ	10^{-6}	ميجا	M	10^{6}
نانو	n	10^{-9}	جيجا	G	10^{9}
بيكو	p	10^{-12}	تيرا	T	10^{12}
فيمتو	f	10^{-15}	بيتا	P	10^{15}
أتو	a	10^{-18}	إكسا	E	10^{18}

جدول رقم (٦)

معاملات التحويل

IÂ = 10^{-10} m
I Liter= 10^{-10} m^3
I atm = 101.325 N. m^{-2}
0 °C = 273.15°k.
I erg = 10^{-7} J.
I Cal = 4.1840 J.
I eV = 1.6022 x 10^{-19} J.
he = 1.9865 x 10^{-23} J.cm

جدول رقم (٧)

قيم الثوابت الأساسية

اسم الثابت	الرمز	قيمة الثابت
سرعة الضوء	c	2.997925×10^{10} cm/s
		2.997925×10^{8} m/s
ثابت بلانك	h	6.6262×10^{-27} erg.s
		6.6262×10^{34} J.s
ثابت بولتزمان	k	1.38062×10^{-16} erg/abs.erg k^{-1}
		1.38062×10^{-16} erg/abs.erg k^{-1}
شحنة الإلكترون	e	4.80325×10^{10} esu.
		1.60219×10^{-19} Coloumb
عدد أفوجادرو	N_A	6.022169×10^{23} molecules/mol
الثابت العام للفلزات	R	82.055 cm^3.atm/abs.mol.
		0.082054 Latm/abc.mol
		8.3134 J/abc.mol
		1.9872 Cal/abc.mol
ثابت فاراداي	F	9.64867×10^{4} abs. Coloumb/Eg.wt.
إلكترون فولت	EV	2.3060×10^{4} Cal/mol

جدول رقم (٨)

بعض الكميات الفيزيائية

الكمية الفيزيائية	الرمز	اسم الوحدة	رمز الوحدة
الطول	ℓ	متر	m
الكتلة	M	كيلو جرام	kg
الزمن	t	ثانية	s
التيار الكهربي	I	أمبير	A
درجة الحرارة الثرموديناميكية	T	كلفن	k
كمية المادة	n	مول	mol
شدة الاستضاءة	I_v	كانديلا	cd
القوة	F	نيوتن	$n = kg\ m\ s^{-2}$
الضغط	P	……	$Nm^{-2} = kg\ m^{-1}\ S^{-2}$
الطاقة	H,U,E	جول	$J = Nm = kg\ m^2\ s^{-2}$
الأنتروبي	S	……	$J\ K^{-1}$
السرعة	Dc/dt	……	$mol\ m^{-3}s^{-1}$
ثابت السرعة	K_r	……	$m^{3n}\ mol^{-n}\ s^{-1}$
طاقة التنشيط	E^o	…….	$J\ mol^{-1}$
سرعة التصادم	Z	……	$m^{-3}\ s^{-1}$
منتج الكم	q v	……	ليس له وحدة
التردد		هرتز	s^{-1}

جدول رقم (٩)

اللوغاريتمات

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0654	0682	0719	0755
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106
13	1139	1174	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529
18	2553	2577	2601	2625	4648	2672	2695	2718	2742	2765
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598
23	4617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3929	6345	3962
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298
27	4314	4330	4364	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4465
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670
37	5682	5694	8705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117
41	3128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618
46	6628	4437	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803
48	6812	6821	6930	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893
49	6902	6911	6920	6828	6867	4946	6955	6964	6972	6981
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152
52	7160	6178	7177	7185	7193	7202	7210	7281	7226	7235
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396
55	7404	7412	7419	7427	7453	7443	7451	7459	7466	9474
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627
58	7634	7642	7694	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7893	7864
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8289
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8367	8328
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	5800	8506
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627
73	8633	8639	8645	8651	8579	8663	8669	8675	8681	8686
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	9865	8971
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079
81	9085	9090	9096	9101	9016	9112	9117	9122	9128	9133
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9298
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538
90	9592	9574	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9757
94	9731	9736	9741	9755	9750	9754	9759	9763	9768	9773
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996

المراجـــع

١- ((**أسس الكيمياء الفيزياء**)) أ. د. محمد مجدي واصل – دار الفجـر للنـشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٤ م .

٢- ((**الكيمياء الحركية والكهربية**)) أ.د. محمـد مجـدي واصـل – دار النـشر للجامعات – القاهرة ٢٠٠٣ .

٣- ((**أسس الكيمياء الغروية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – مجموعة النيل العربية – القاهرة ٢٠٠٦ .

٤- ((**أسس الكيمياء التحليليـة**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجـر للنـشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٥ .

٥- ((**كيمياء البوليمرات**)) أ.د. محمـد مجـدي واصـل – دار الفجـر للنـشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٥ .

٦- ((**أمثلة وأسئلة في الكيمياء الفيزيائية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – مجموعة النيل العربية – القاهرة ٢٠٠٦ .

٧- ((**أسس الكيمياء الصناعية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجـر النـشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٤ .

٨- ((**كيمياء الحفز والسطوح**)) أ. د. محمد مجدي واصل – دار النشر للجامعات – القاهرة ٢٠٠٤ .

٩- ((**أساسيات الكيمياء العامة**)) د. سمير المدني – دار الفجر للنشر والتوزيع – ١٩٩٧ م .

١٠- ((**مبادئ الكيمياء العامة**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٤ .

١١- ((**تجارب في الكيمياء غير العضوية والتحليلية والفيزيائية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٤ .

١٢- ((**أسس الكيمياء غير العضوية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجر للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٥ .

١٣- ((**أسس الكيمياء الإشعاعية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار طيبة للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٧ .

١٤- ((**أسس الكيمياء الكهربية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار طيبة للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٧ .

١٥- ((**أساسيات الكيمياء الفيزيائية العامة**)) أ.د. محمد مجدي واصل – الدار العالمية للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٧ .

١٦- ((**الحرارة والديناميكا الحرارية**)) مارك د. زيمانكسي – دار ماكجروهيل للنشر ١٩٨١ .

١٧ ((**أسس كيمياء السطوح**)) أ.د. محمد مجدي واصل – الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي – القاهرة ٢٠٠٧ .

١٨- ((**مبادئ الكيمياء الحفزية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي – القاهرة ٢٠٠٧ .

١٩- ((**أمثلة وأسئلة في الكيمياء التحليلية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – مكتبة دار المعرفة – القاهرة ٢٠٠٧ .

٢٠- ((**أمثلة وأسئلة في الكيمياء العامـــة**)) أ.د. محمد مجدي واصل – مكتبة دار المعرفة – القاهرة ٢٠٠٧ .

٢١- ((**التجارب العملية في الكيمياء التحليلية**)) أ.د. حسن بن محمد الـــسويدان – النشر العلمي والمطابع – جامعة الملك سعود ٢٠٠٦ .

٢٢- ((**أسس الكيمياء الحركية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار طيبـــة للنـــشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٦ .

٢٣- ((**الكيمياء التحليلية الحجمية والوزنية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – مكتبـــة ابن سينا للطبع والنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٧ .

٢٤- ((**أساسيات كيمياء العناصر**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار طيبة للنـــشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٦ .

٢٥- ((**قاموس المصطلحات الكيميائية**)) أ.د. محمد مجدي واصل – دار الفجـــر للنشر والتوزيع – القاهرة ٢٠٠٧ .

المحتويـــــات